

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-180034

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B05D 5/04  
B32B 27/00  
B41J 2/01  
D21H 27/00

(21)Application number : 09-353057

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 22.12.1997

(72)Inventor : ASATAKE ATSUSHI  
KUWAE KENJI  
TAKEMURA KOJI

## (54) RECORDING MATERIAL FOR INK-JET RECORDING AND METHOD FOR COLOR INK-JET RECORDING

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording material for high quality ink-jet recording which can keep lusterous properties of printed parts or unprinted parts and bronzing for a long time end has excellent water resistance, moisture resistance, light resistance and drying properties and a method for color ink-jet recording.

SOLUTION: In a recording material for ink-jet recording wherein a receiving layer is provided on at least one side of a substrate, at least one kind of basic latex polymer with a mean particle diameter in the range of 50-200 nm and of formula (wherein A is a monomer unit polymerized of a copolymerizable monomer with a tert. amino group or a quat. ammonium group and B is a monomer unit polymerized of a copolymerizable monomer with at least two ethylenic unsatd. bonding groups and C is a monomer unit polymerized of a copolymerizable monomer except A and B and k, m and n are respectively 10-95, 0-10 and 0-80 mole % but k+m+n=100 mole %).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the record material for ink-jet record (only henceforth record material) and the color ink-jet record method applicable to various kinds of ink jet printer methods.

[0002]

[Description of the Prior Art] An ink-jet recording device (henceforth an ink jet printer) has little noise, and has spread quickly as an image information output unit for computers also from it being easy to perform multicolor record in recent years by using two or more ink nozzles possible [ high-speed printing ].

[0003] Moreover, there are some ink jet printers which were developed for full color record and which can output a picture [ high definition like it is equal to the color picture of a silver salt photograph method ]. Moreover, the contents of the picture to output are also expanded to a color block copy, a design image, etc. as which the quality of image near a photograph is required from a character, a figure, etc.

[0004] therefore, as the record material, it rubs from coat paper and a regular paper with low glossiness and concentration -- carry out -- the glossy paper or the gloss film using resin covering paper with the transparent film which has the glossiness more near a photograph, or gloss -- or many cast coated paper which carried out the cast of the front face of coat paper, and gave specular-gloss nature has come to be used

[0005] It corresponds to these and using for an acceptance layer as a binder the water-soluble polymer light-transmission nature excelled [ polymer ] in water-color-ink receptiveness highly is proposed. In JP,62-263084,A, the acceptance layer in which average molecular weight contains [ the record sheet which the acceptance layer formed from the gelatin solution of Specification pH dries by the cold dry method once making into the gel state the gelatin applied in JP,6-64306,A, and is obtained ] the polyethylene oxide of 5x10<sup>4</sup> by JP,62-214985,A again is proposed.

[0006] When these water-soluble polymer is used as a binder, various polymer for ink absorptivity, absorption capacity, quality-of-image control, etc. is used together in many cases. Generally using together ionicity polymer effective for especially ink absorption capacity and other non-ionicity polymer is known.

[0007] However, when the coating liquid which used together ionicity polymer and non-ionicity polymer was produced by examination of this invention persons, the new problem of producing muddiness on the problem of the compatibility of ionicity polymer and non-ionicity polymer became clear.

[0008] For example, when gelatin, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidones, and polyalkylene glycols are used together, it turns out that gloss cannot be taken out even if coating liquid becomes muddy in a certain specific pH and it carries out coating of the liquid. Moreover, since gelling nature also deteriorated, muddy liquid blew away at the time of dryness, and also understood that smooth nature also deteriorated remarkably. Moreover, though pH is adjusted even if transparency was raised, since pH of the ink for ink jets was usually high, pH of a dryness film surface was changed at the time of ink acceptance, muddiness arose within the film of the ink acceptance section, and glossiness was spoiled like the above and it also turns out that the flash phenomenon called bronzing arises. In the latest multicolor ink (6, seven colors), especially these phenomena have many amounts of ink, and they generate them notably. Furthermore, though pH and composition are optimized and the glossiness of an end and the ink acceptance section and degradation of bronzing are suppressed, since it saves for a long period of time or generates gradually under heat-and-high-humidity environment, it also turns out that quality is spoiled remarkably.

[0009] Moreover, an ink-jet recording method makes ink breathe out directly, in order to make a picture form, water-soluble ink is used in many cases, and compared with other printers, it is known well that water resistance, a drying property, moisture resistance, etc. are bad. Especially, water resistance and the trouble to moisture resistance are not yet solved.

[0010] Although examination which uses a pigment as approach from ink is made in order to improve these problems, there are also many technical problems, such as a problem of the blinding to a nozzle and distributed technology, and the present condition is having hardly resulted in utilization. Although the device of performing the lamination after

printing was made in the business-use field especially as another approach, since it became cost quantity, it was not desirable if taken to the user.

[0011] Various examination from before also as approach from record material is carried out. For example, examination of various deck-watertight-luminaire-ized agents is made by JP,57-36692,A, 57-64591, 61-58788, and JP,6-183131,A. However, although surely the above-mentioned technology of water resistance improved, an ink drying property, lightfastness, and quality of image deteriorated conversely, and it newly became clear that it is unmaintainable over long periods of time, such as moisture resistance, glossiness, and bronzing.

[0012] Although this invention and analogous composition were indicated by especially JP,57-36692,A, it became clear further for it to be still inadequate in performances, such as moisture resistance, glossiness, and bronzing, even if it uses this composition, and to be inquired.

[0013] Maintaining the glossiness of the printing section / non-printed section, and bronzing over the long period of time from the above thing in the system which used together ionicity polymer and non-ionicity polymer, quality of image, water resistance, moisture resistance, and compatible things, such as light-fast etc., were the most difficult work simultaneously.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the record material for high-definition ink-jet record and the color ink-jet record method of having maintained bronzing for a long period of time, and having excelled the glossiness of the printing section or the non-printed section in water resistance, moisture resistance, lightfastness, and the drying property.

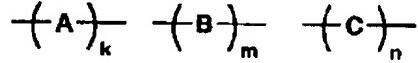
[0015]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the following composition.

[0016] 1. Record material for ink-jet record characterized by carrying out kind content of basic latex polymer expressed with following general formula [I] in range whose mean particle diameter is 50-200nm in record material for ink jets of base material which gave acceptance layer at least to one side at least.

[0017]

[Formula 2]  
一般式 [I]



[0018] Among a formula, (A) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has the third class amino group or the fourth class ammonium, and which can be copolymerized, and (B) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has at least two ethylene-like unsaturated-bond machines, and which can be copolymerized. (C) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer in which the copolymerization of those other than (A) and (B) is possible. k is [ n of m ] 0-80-mol % 0-10-mol% 10-95-mol%. However, it is  $k+m+n= 100\text{-mol \%}$ .

2. Record material for ink-jet record given in the above 1 characterized by rate of cation-izing of aforementioned basic latex polymer being 35% or more.

[0019] The color ink-jet record method characterized by what is recorded on the record material for ink-jet record the above 1 or given in 2 by the recording device outputted using 3.5 or more sorts of different ink.

[0020] 4. Color ink-jet record method characterized by what is recorded on record material for ink-jet record the above 1 or given in 2 to at least one sort of criteria colors by recording device recorded in two or more sorts of different ink.

[0021] 5. Color ink-jet record method given in the above 4 characterized by what is recorded by recording device which aforementioned criteria color records in two or more sorts of ink in which absorbances of ink of this criteria color differ substantially.

[0022] this invention is explained further below at a detail.

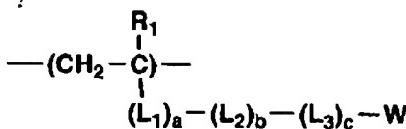
[0023] The basic latex polymer of this invention has the unit expressed with the aforementioned general formula [I].

[0024] In a general formula [I], (A) is a monomeric unit which expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has the third class amino group or the fourth class ammonium, and which can be copolymerized, and is preferably expressed with the following general formula [II].

[0025]

[Formula 2]

### 一般式 (II)



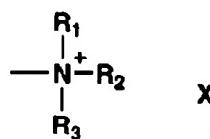
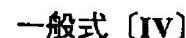
[0026] In the above-mentioned general formula [II], L1, L2, and L3 express a bivalent connection machine, for example, they express -C(=O)-N(R')- (R' expresses a hydrogen atom or an alkyl group among a formula), -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, an alkylene machine, or an arylene machine. R1 expresses a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group. a, b, and c express 0 or 1, respectively.

[0027] In the above-mentioned general formula [II], W expresses the basis expressed with the following general formula [III], [IV], [V], [VI], [VII], or [VIII].

[0028]

[Formula 3]

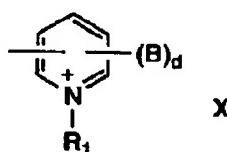
一般式 (III)



### 一般式 (V)



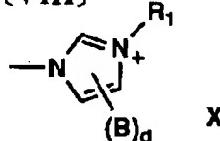
一般式 [VII]



### 一般式 (VII)



### 一般式 [VIII]



[0029] In above-mentioned general formula [III]-[VIII], R1, R2, and R3 express an alkyl group or an aryl group.

[0030] In above-mentioned general formula [V]-[VIII], B expresses an atom replaceable on the benzene ring, and bases (for example, a halogen atom, a nitro group, a cyano group, an alkoxy group, an aryloxy group, an acyl group, the amino group, an alkyl group, aryl arrival, etc.), and d expresses the integers from 0 to 3. When d is two or more, even if B is the same respectively, it may differ.

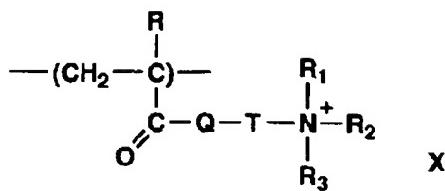
[0031] In the above-mentioned general formula [IV], [VI], and [VIII], X expresses an anion, for example, halogen ion (for example, a chloride ion, bromine ion, iodine ion, etc.), alkyl-sulfuric-acid ion (for example, methylsulfuric acid ion etc.), an alkyl or aryl sulfonic-acid ion (for example, methansulfonic acid ion, p-toluenesulfonic-acid ion, etc.), acetic-acid ion, etc. are mentioned. Among these, halogen ion and especially alkyl-sulfuric-acid ion are desirable.

[0032] It is the monomeric unit which has the fourth class ammonium preferably as a monomeric unit expressed with the above-mentioned general formula [II], and is the monomeric unit expressed with the following general formula [X] or [XI] still more preferably.

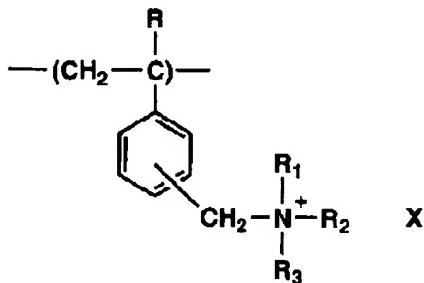
[0033]

[Formula 4]

一般式 [X]



一般式 [XI]



[0034] In the above-mentioned general formula [X] and [XI], R1, R2, and R3 express an alkyl group or an aryl group. It may join together mutually and the basis expressed with these [ R1, R2, and R3 ] may form a cyclic structure. It is an alkyl group preferably as a basis expressed with these [ R1, R2, and R3 ], and the formal pyrrolidyl machine or formal morpholino machine which two substituents combined among the alkyl group to the carbon atomic numbers 1-6, the benzyl, or the substituent to R1-R3 is still more desirable.

[0035] In the above-mentioned general formula [X] and [XI], R expresses a hydrogen atom or an alkyl group. They are a hydrogen atom or a methyl group preferably.

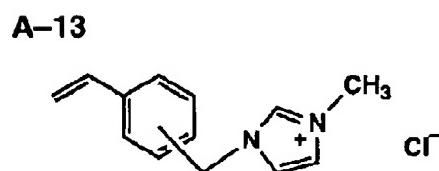
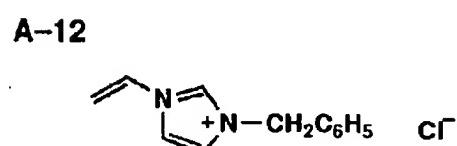
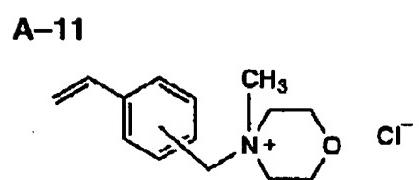
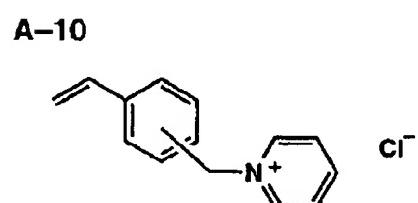
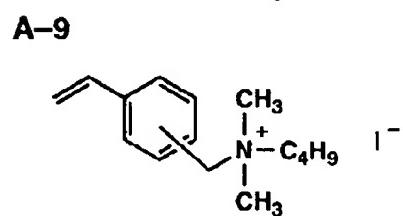
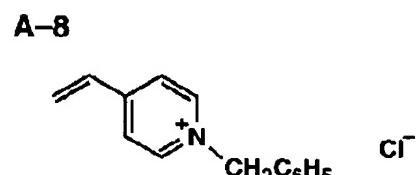
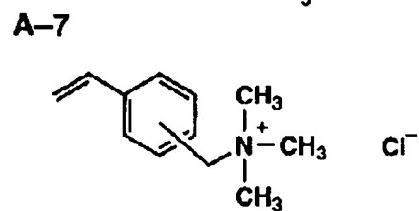
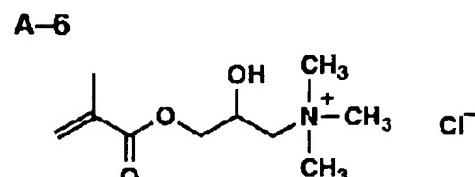
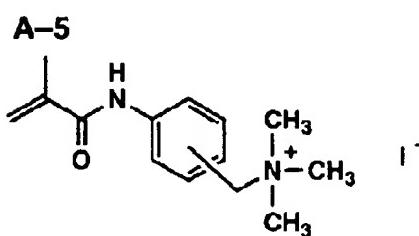
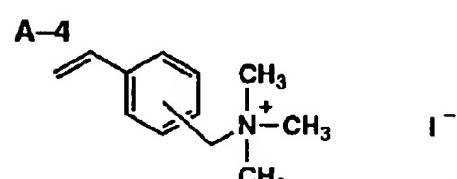
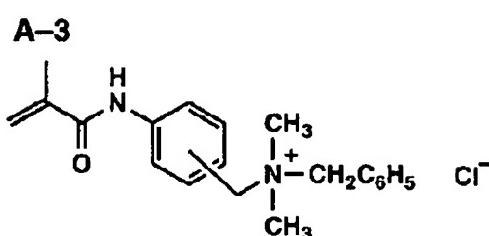
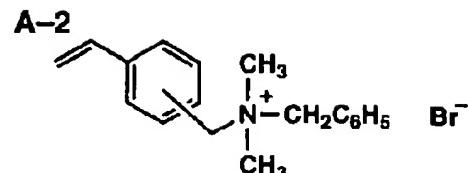
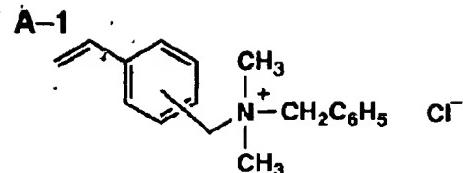
[0036] In the above-mentioned general formula [X], Q expresses the bivalent connection machine expressed with -O- or -N(R')- (R' expresses a hydrogen atom or an alkyl group among a formula). T expresses an alkylene machine or an arylene machine. T may have substituents (for example, an alkyl group, an aryl group, a hydroxyl, etc.).

[0037] In the above-mentioned general formula [X] and [XI], X expresses an anion, for example, halogen ion (for example, a chloride ion, bromine ion, iodine ion, etc.), alkyl-sulfuric-acid ion (for example, methylsulfuric acid ion etc.), an alkyl or aryl sulfonic-acid ion (for example, methansulfonic acid ion, p-toluenesulfonic-acid ion, etc.), acetic-acid ion, etc. are mentioned. Among these, halogen ion and especially alkyl-sulfuric-acid ion are desirable.

[0038] In the above-mentioned general formula [I], the example of the monomer led to the monomeric unit expressed with (A) is shown below.

[0039]

[Formula 6]

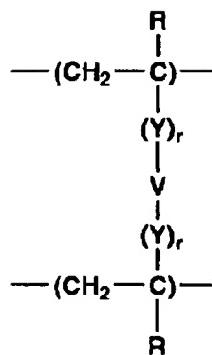


[0040] In the above-mentioned general formula [I], the monomeric unit of (B) expressed with the following general formulas [XII] is desirable.

[0041]

[Formula 7]

## 一般式 [XII]



[0042] In the above-mentioned general formula [XII], R expresses the alkyl groups (for example, a methyl group, an ethyl group, n-butyl, etc.) of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-4. As R, a hydrogen atom or a methyl group is desirable. V expresses a bivalent connection machine, for example, expresses arylene machines (for example, a phenylene group, a naphthylene machine, etc.) and alkylene machines (for example, a methylene group, 1, 4-butylene machine, etc.). Y expresses ester combination (for example,  $-\text{C}(=\text{O})\text{---O---}$ ,  $-\text{O---C}(=\text{O})-$ ), amide combination (for example,  $-\text{C}(=\text{O})\text{---NH---}$ ,  $-\text{NH---C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{SO}_2\text{---NH---}$ ), ether linkage ( $-\text{O---}$ ), etc., and r expresses 0 or 1.

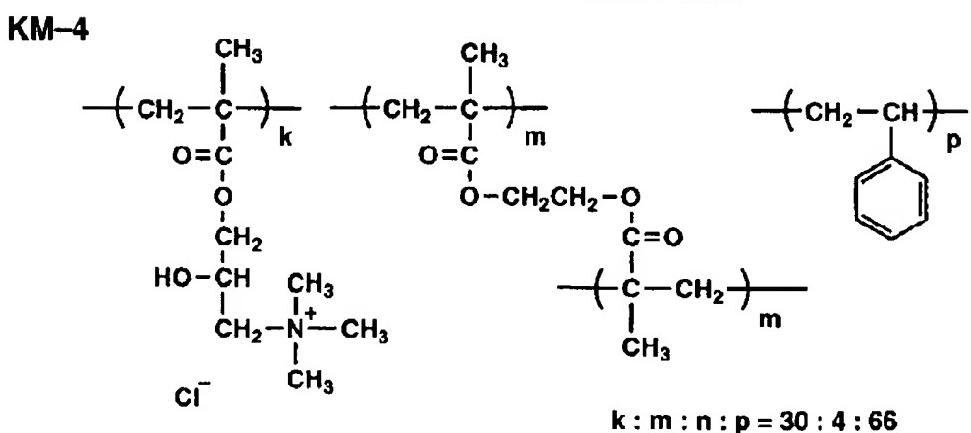
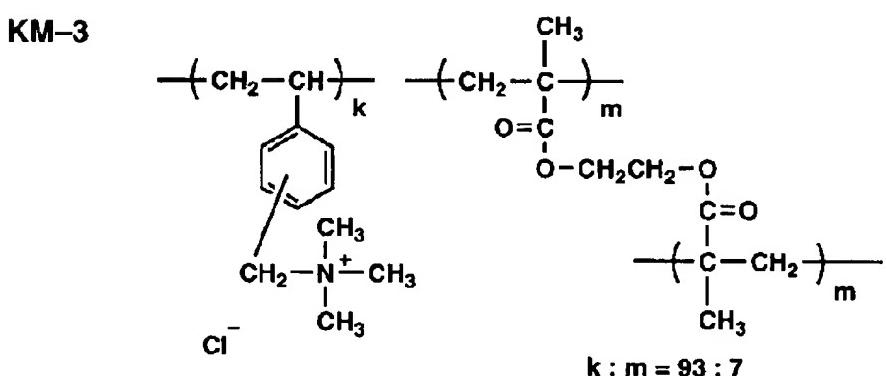
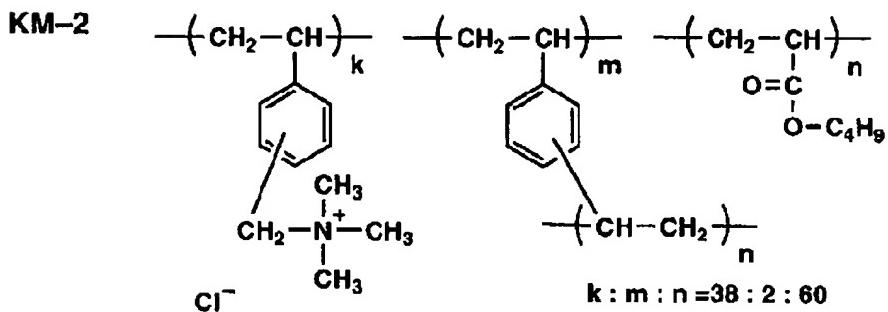
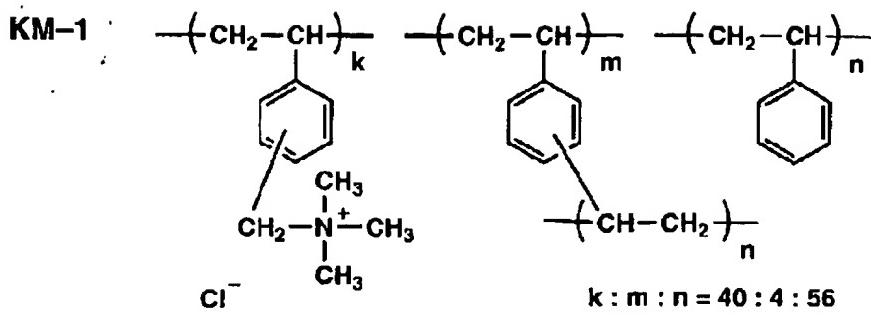
[0043] As a monomer led to the monomeric unit expressed with (B) in the above-mentioned general formula [I], a divinylbenzene, ethylene glycol methacrylate, ethylene glycol acrylate, hydroquinone methacrylate, hydroquinone acrylate, an ethylene JIMETA krill amide, an ECHIRENJI acrylamide, etc. are mentioned as a desirable example.

[0044] In the above-mentioned general formula [I], ethylene, a propylene, 1-butene, an isobutene, styrene, an alpha methyl styrene, vinyltoluene, an acrylic acid and its ester or an amide derivative, methacrylic acids (for example, a methyl acrylate, a butyl acrylate, t-butyl acrylamide, etc.) and the ester of those or amide derivatives (for example, a methyl methacrylate, a methacrylic-acid benzyl, n-butyl methacrylamide, etc.), acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned as a monomeric unit expressed with (C), for example. However, k is [ n of m ] 0-80-mol % 0-10-mol% 10-95-mol%. It is  $k+m+n=100\text{-mol \%}$ .

[0045] Although the example of the basic latex polymer of this invention is shown below, this invention is not limited to these. In addition, the illustrated basic latex polymer includes the following repeat unit at a following rate, respectively.

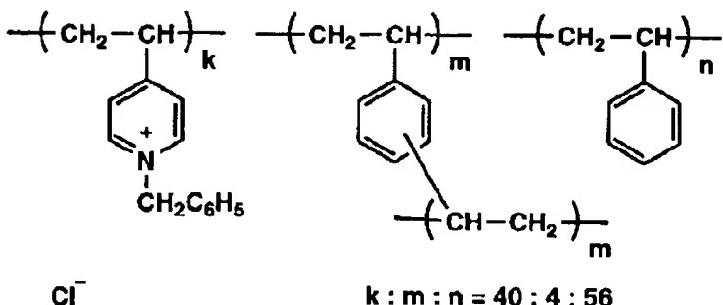
[0046]

[Formula 8]



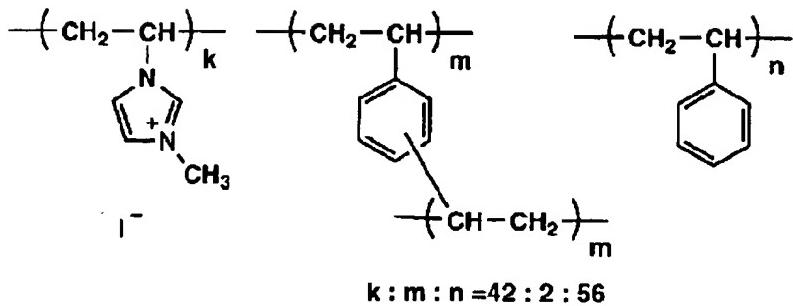
[0047]  
[Formula 9]

KM-5



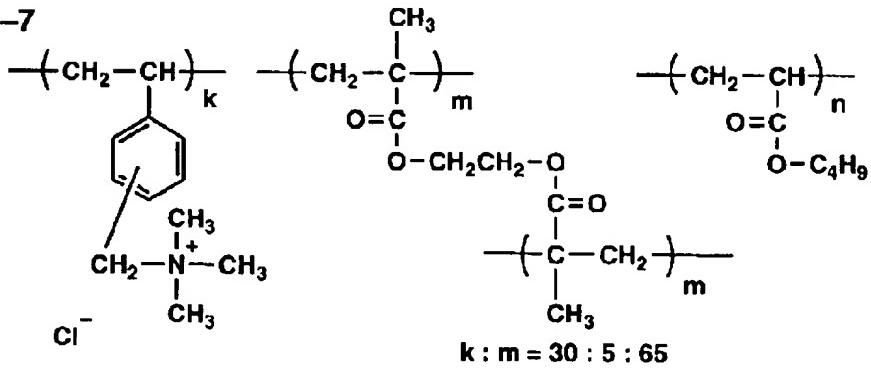
$$k : m : n = 40 : 4 : 56$$

KM-6



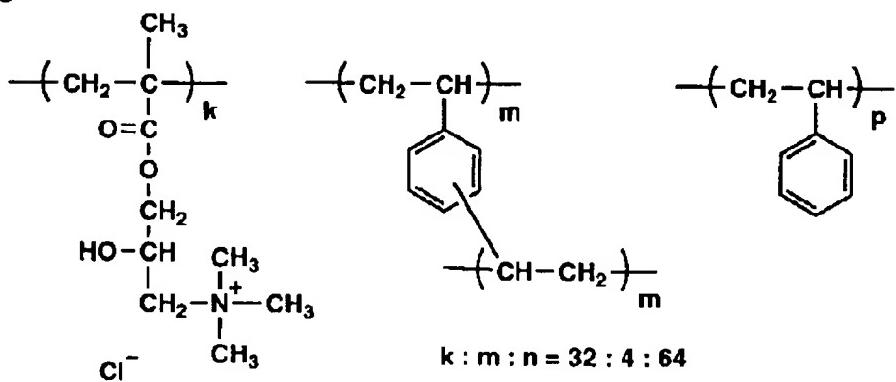
$$k : m : n = 42 : 2 : 56$$

KM-7



$$k : m : n = 30 : 5 : 65$$

KM-8

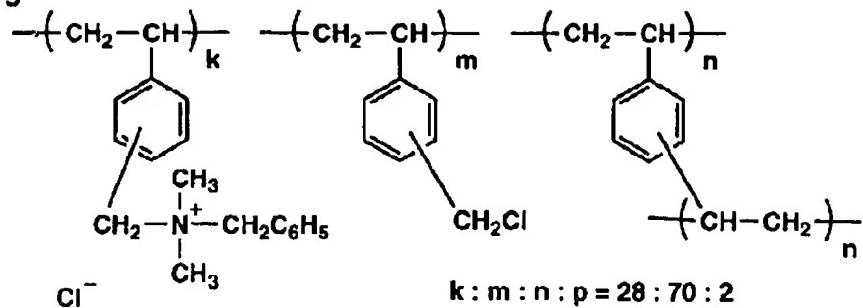


$$k : m : n = 32 : 4 : 64$$

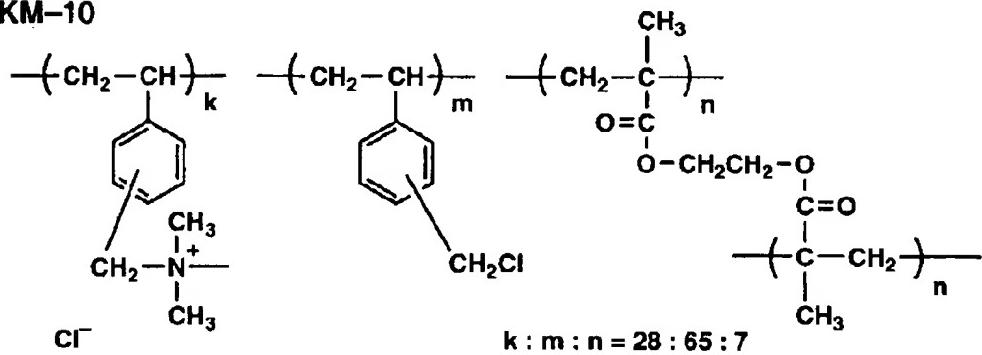
[0048]

[Formula 10]

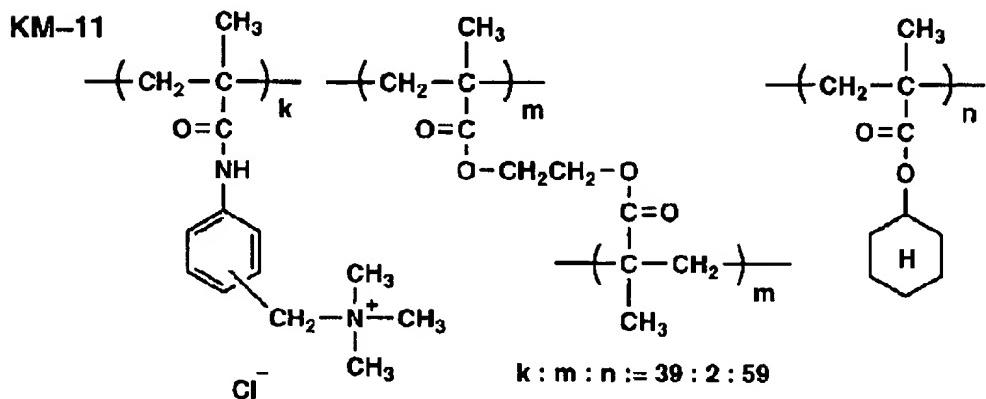
KM-9



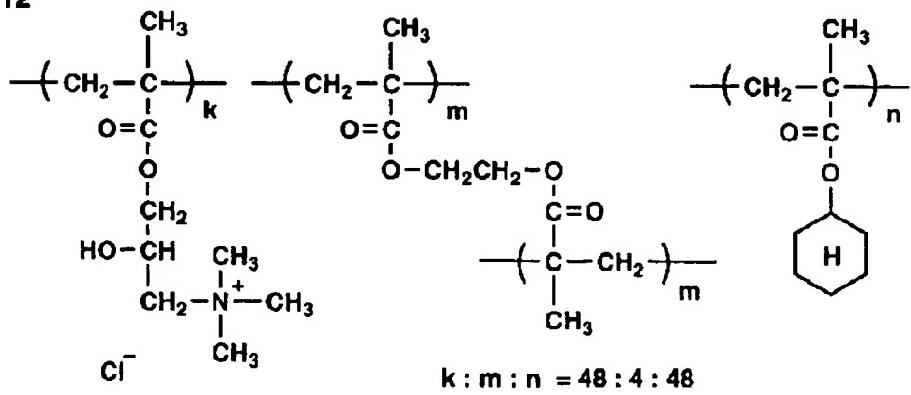
KM-10



KM-11



KM-12



[0049] The basic latex polymer of this invention can mention methods, such as an emulsion polymerization which can compound with reference to the conventional method, for example, is indicated by JP,51-73440,A, the 55-58201 official report, the 55-142339 official report, etc., or a non-emulsifier emulsion polymerization.

[0050] It is characterized by the basic latex polymer of this invention being in the range whose mean particle diameter is 50-200nm. Although this mean particle diameter can be controlled by various methods Combined use of a surfactant (for example, it is desirable to use together an anion system surfactant or a Nonion system surfactant one to 30% of the weight to a total monomer weight), Control of the stirring rotational frequency and efficiency at the time of a polymerization, addition control of a monomer (for example, dropped at reaction time), the kind (for example, inorganic water-soluble polymerization initiators, such as an ammonium persulfate and potassium persulfate, --) of polymerization initiator Hydroperoxides, such as a hydrogen peroxide and a cumene hydroperoxide Azo system polymerization initiators, such as an azobis cyano valeric acid, or it is independent about methods, such as - addition control (for example, dropped at reaction time), such as combination (the so-called redox-system polymerization

initiator) with reducing agents, such as an ammonium persulfate or potassium persulfate, and a sodium pyrosulfite, -- it is -- it can attain by combining

[0051] As for the basic latex polymer of this invention, it is desirable that the rate of cation-izing is 35% or more. The rate of cation-izing here is the rate of the third class amino group actually contained in basic latex polymer to the content of the third class amino group theoretically contained in basic latex polymer, or the fourth class ammonium, or the fourth class ammonium, and it can ask easily by meanses, such as colloidal titration using suitable indicators, such as a polyvinyl sulfonic-acid potassium.

[0052] Although this rate of cation-izing can be controlled by various methods, it can attain by using polymerization methods, such as an emulsion polymerization using the monomer which has the fourth class-ized reaction which used together the auxiliary solvents (a lower-alcohol system organic solvent, an acetonitrile, jig rim, etc.) of the third class amino group, or the fourth class ammonium, or a non-emulsifier emulsion polymerization.

[0053] this invention can use the ionicity polymer and non-ionicity polymer other than the basic latex polymer expressed with the above-mentioned general formula [I]. If this ionicity polymer and non-ionicity polymer are used in order to raise ink concentration, ink absorption capacity, and glossiness, and those polymer is used together, they can control the diameter of a dot, beading, and bleeding further, and can reproduce high definition.

[0054] The above-mentioned ionicity polymer is polymer which has anion machines (for example, -COO-, -SO<sub>3</sub>-, NO<sub>2</sub>-, -BO<sub>3</sub>-, etc.) and at least one sort of cation machines (for example, the third class amino group, the fourth class ammonium), and is polymer which has water solubility because they dissociate. Moreover, you may be the polymer which uses them together (an amino acid machine, betaine machine, etc.).

[0055] Specifically, they are an acrylic acid, methacrylic-acid system polymer (a polyacrylic acid, a polyacrylic-acid amide, a methacrylic acid, methacrylic acid amide), an anion, cation denaturation celluloses, such as carboxy alkyl celluloses and nitrocelluloses, an anion, cation denaturation polyvinyl alcohol or polyvinyl pyrrolidones, and gelatin. Gelatin is mentioned as most desirable thing in these. It is enlarging ink absorption capacity, and being able to make it able to improve in drying-property etc. as a reason with desirable gelatin, and being able to have the glossiness near a photograph etc.

[0056] Furthermore, gelatin is explained.

[0057] Although either can be used if it is gelatin which used the collagen of an animal as the raw material as gelatin used for this invention, the gelatin which used as the raw material the collagen which used a pig skin, oxhide, and the cow bone as the raw material is desirable. Although there is especially no limit as a kind of gelatin, furthermore, liming gelatin, \*\*\*\*\* gelatin and a gelatin derivative (for example, JP,38-4854,B --) said -- No. 5514 [ Showa 39 to ] -- said - - No. 12237 [ Showa 40 to ] -- said -- No. 26345 [ Showa 42 to ] This common one No. 1359 [ two to ], U.S. Pat. No. 2,525,753, 2,594,293, 2,614,928, 2,763,639, 3,118,766, Although the gelatin derivative of a publication can be used for 3132945, 3186846, 3312553, the British patent No. 861,414, 1,033,189, etc. combining independent or them It is desirable that it is acid-treatment gelatin with the comparatively high isoelectric point from a waterproof viewpoint. At this time, it is desirable still more desirable that it is 7.0-10.0, and the ranges of the range of the isoelectric point are 8.0-10.0.

[0058] Next, the above-mentioned non-ionicity polymer is explained.

[0059] It is the thing of water-soluble polymer which does not have the anion or cation machine indicated to be non-ionicity polymer above, and they are specifically polyvinyl alcohol (native or Nonion denaturation polyvinyl alcohol), polyvinyl pyrrolidones, such as native or Nonion denaturation polyvinyl alcohol, and polyalkylene glycols. The compound shown by the above-mentioned polyalkylene oxide, for example, polyethylene oxides and polyethylene glycols, polypropylene glycols, or the following general formula [P] is mentioned.

[0060] General formula [P]

In R3O-(A4-O) j4-(A5-O) j5-(A6-O) j6-R4 general-formula [P], although A4, A5, and A6 express the straight chain which is not replaced [ substitution and ] or the alkylene machine of branching, respectively, they do not have all with a bird clapper as it is the same. even if R3 and R4 are the same respectively -- you may differ -- a hydrogen atom -- the alkyl group which is not replaced [ substitution and ], an aryl group, an acyl group, etc. are expressed, respectively

[0061] As each substituent, a hydroxy group, a carboxy group, a sulfonyl machine, an alkoxy group, a carbamoyl group, and a sulfamoyl group are raised. Preferably, R3 and R4 are hydrogen atoms, and A4, A5, and A6 are non-replaced things, respectively. Moreover, as most desirable thing, A4, A5, and A6 are -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>.

[0062] j4, j5, and j6 express the integer of 0, or 1-500, respectively. However, it is j4+j5+j6 >=5.

[0063] As a thing desirable at polyalkylene oxide, it is polyethylene oxides, it is the polyethylene glycol (PEG may be called) which has average molecular weight in the range of 10,000-500,000 desirable especially preferably, and the thing of the range of 50,000-300,000 has desirable average molecular weight. The average molecular weight of the above-mentioned polyalkylene oxide is the molecular weight computed with the hydroxyl value.

[0064] It is desirable still more desirable that it is 1 / 9 - 9/1, and the ranges of the ratio (non-ionicity polymer / ionicity polymer) of non-[ these ] ionicity polymer and ionicity polymer are 3 / 7 - 7/3.

[0065] In this invention, it is desirable to apply a cross linking agent in the range which does not influence this invention as a purpose which constructs a bridge in water-soluble polymer. As a concrete example of a cross linking agent, the aldehyde system compound like formaldehyde and a glutaraldehyde, A diacetyl, the ketone compound like a crawl 2,4-pentanedione, a screw (2-chloro ethylurea), 2-hydroxy - Triazine system compounds, such as 4 and 6-dichloro-1,3,5-triazine, The compound which has a reactant halogen like the U.S. JP,3,288,775,B publication, A divinyl sulfone, a carbamoyl pyridinium system compound given in JP,8-50342,A, A compound with the reactant olefin like the U.S. JP,3,635,718,B publication, N-methylol compound given in U.S. JP,2,732,316,B, and the isocyanate like the U.S. JP,3,103,437,B publication U.S. JP,3,017,280,B and the aziridine compounds like this No. 2,983,611 publication The carbodiimide system compounds like the U.S. JP,3,100,704,B publication The epoxy compound like the U.S. JP,3,091,537,B publication, and the halogen carboxy aldehydes like mucochloric acid inorganic cross linking agents, such as organic cross linking agents, such as a dioxane derivative like a dihydroxy dioxane, chromium alum, potash alum, a sulfuric-acid zirconium, and a way acid, etc. -- it is -- these -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use

[0066] As a method of forming the acceptance layer of this invention, the coating methods usually used, such as the size press method, the roll-coater method, the blade coating-machine method, the air-knife-coater method, the gate roll-coater method, the rod bar coating-machine method, the curtain method, the slide hopper method, and the extrusion method, are used.

[0067] In the acceptance layer of this invention, various additives with still better known fixing agent of an inorganic pigment besides a binder and a hardening agent, a coloring color, a color pigment, and an ink color, ultraviolet ray absorbent, antioxidant, dispersant of a pigment, defoaming agent, leveling agent, antiseptics, fluorescent brightener, viscosity stabilizer, pH regulator, etc. can also be added.

[0068] It is desirable to add a surfactant in the range which does not spoil ink absorptivity in order to raise quality of image in the acceptance layer of this invention. The surfactant used may use together the thing of the kind from which which type of an anion system, a cation system, a Nonion system, and a betaine system may be used, and a low-molecular thing or the thing of a macromolecule also differs. It is the surfactant of a fluorine system preferably in these.

[0069] The above-mentioned fluorochemical surfactant For example, U.S. JP,2,559,751,B, Said 2,567,011 numbers, said 2,732,398 numbers, said 2,764,602 numbers, Said 2,806,866 numbers, said 2,809,998 numbers, said 2,915,376 numbers, Said 2,915,528 numbers, said 2,918,501 numbers, said 2,934,450 numbers, Said 2,937,098 numbers, said 2,957,031 numbers, said 3,472,894 numbers, Said 3,555,089 numbers, British JP,1,143,927,B, said 1,130,822 numbers, JP,45-37304,B, JP,47-9613,A, 49-134614, 50-117705, 50-117727, 50-121243, 52-41182, 51-12392, British chemistry meeting magazine (J. Chem.Soc.) 1950 2789 pages, These the 1957 2574 pages and, 2640 pages, the U.S. chemistry meeting magazine (J. Amer.Chem.Soc.) 79-volume 2549 pages (1957), It is compoundable by the method indicated by 12 oil chemistry (J. Japan Oil ChemistsSoc.) 653 pages, organic-ized society magazine (J. Org.Chem.) 30-volume 3524 pages (1965), etc.

[0070] It is a tradename. a certain kind among these fluorochemical surfactants of thing -- Dainippon Ink & Chemicals, Inc. to megger fuck (Megafac) F -- Minnesota mining - and - MANIFAKUCHUA ring company company to Fluorad (Fluorad) FC -- with a tradename MONFU from an imperial chemical industry company -- a roll (Monflor) -- with a tradename from I eye E. I. du Pont de Nemours NEMERASU- and - company company -- Zonyls (Zonyls) -- a tradename -- it is -- moreover, foul BEBERUKE Hoechst A.G. to RIKOBETTO (Licowet) VPF -- it is marketed with the tradename, respectively

[0071] As an amount of coating of the acceptance layer of this invention, 5 - 100 g/m<sup>2</sup> is desirable, and is 10 - 50 g/m<sup>2</sup> more preferably.

[0072] Into the ink acceptance layer of this invention, a mat agent can be used in order to raise conveyance nature.

[0073] A mat agent may be set to a photograph technical field, is known, and can be defined as being the discontinuous particle of inorganic [ which can be distributed in a hydrophilic organic colloid binder ], or an organic material. As an example of an inorganic mat agent, they are oxides (for example, a silicon dioxide, titanium oxide, a magnesium oxide, an aluminum oxide, etc.), alkaline-earth-metal salts (for example, being a sulfate and a carbonate specifically a barium sulfate, a calcium carbonate, magnesium sulfate, a calcium carbonate, etc.), a silver-halide particle (an iodine atom may be further added slightly as a halogen component with a silver chloride, a silver bromide, etc.), glass that do not form a picture, etc.

[0074] Moreover, as an example of an organic mat agent, they are starch, cellulose esters (for example, cellulose acetate propionate etc.), a cellulose ether, synthetic resin, etc. (for example, ethyl celluloses etc.). as the example of synthetic resin -- water -- insoluble or poorly soluble composition polymer -- it is -- for example, alkyl (meta) acrylate - Alkoxy alkyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, An acrylamide, a vinyl ester (for example, vinyl acetate), acrylonitrile, (Meta) Independent or combination, such as an olefin, styrene (for example, ethylene etc.), and a benzoguanamine formaldehyde condensate, Or the polymer which uses combination, such as these, an acrylic acid, a

methacrylic acid, alpha, beta-unsaturation dicarboxylic acid, hydroxyalkyl (meta) acrylate, sulfoalkyl (meta) acrylate, and a styrene sulfonic acid, as a monomer component can be used.

[0075] In addition, an epoxy resin, nylon, a polycarbonate, phenol resin, a polyvinyl carbazole, a polyvinylidene chloride, etc. can be used.

[0076] 3-20 micrometers has [ these mat agent ] the viewpoint of conveyance nature to a desirable weighted-mean particle size, and, as for the AUW in an acceptance layer (it is attached and is also called an amount), it is desirable that it is 10 - 100 mg/m<sup>2</sup>, and it is desirable to eliminate beforehand a particle 3 micrometers [ or less ] and a particle 20 micrometers or more by the classification from the point of coating liquid-ammonia quality. Moreover, these mat agent can also be used together.

[0077] As a base material used in this invention, a transparent base material can also use an opaque base material according to the purpose of use.

[0078] As a transparent base material, each well-known thing can use it conventionally, for example, there are films, such as polyester resin, a cellulose-acetate resin, acrylic resin, polycarbonate resin, a polyvinyl-chloride resin, polyimide resin, cellophane, and celluloid. The viewpoint of the rigidity of a base material and transparency to polyester resin, especially a polyethylene-terephthalate film are desirable in these.

[0079] As an opaque base material, films, such as coated papers, such as a non-coated-papers [, such as paper of fine quality, a report grade paper, supercalender processing paper \*\*\*\* stencil paper, and tracing paper ], art-paper, coat paper, lightweight coat paper, and fine coated paper and cast coated paper, plastic film, an opaque film containing a pigment, and a foaming film, resin covering paper, an impregnated paper, a nonwoven fabric, cloth, and these complex can be used. In this etc., the resin covering paper from a viewpoint of glossiness and smooth nature and various films are desirable, and the film of a polyester system is more desirable in polyolefin resin covering paper and various films in resin covering paper from a feeling of a feel, and a high-class feeling.

[0080] Although the paper which especially a limit does not have the stencil paper which constitutes the resin covering paper used preferably, and is generally used can be used, smooth stencil paper which is used for the base material for photographs more preferably is desirable. as the pulp which constitutes stencil paper -- natural pulp, reproduction pulp, a synthetic pulp, etc. -- one sort -- or two or more sorts are mixed and it is used Additives, such as the sizing compound and paper reinforcing agent which are generally used of paper manufacture, a loading material, an antistatic agent, a fluorescent brightener, and a color, are blended with this stencil paper.

[0081] Furthermore, a surface-size agent, a surface paper durability agent, the fluorescent brightener, the antistatic agent, the color, the support agent, etc. may be applied to the front face.

[0082] Moreover, although there is especially no limit about the thickness of stencil paper, the good thing of the surface smooth nature which impressed paper under paper milling or in the calender after paper milling, and compressed the pressure is desirable.

[0083] As a resin of resin covering paper, the resin hardened by polyolefin resin or the electron ray can be used. As polyolefin resin, it is the copolymers which consist or more of two of olefins, such as a homopolymer of olefins, such as a low density polyethylene, a high density polyethylene, polypropylene, a polybutene, and the poly pentene, or an ethylene propylene rubber, and such mixture, and the thing of various kinds of densities and a melting viscosity index (melt index) can be independently used for them, mixing.

[0084] In the resin of resin covering paper, moreover, white pigments, such as titanium oxide, a zinc oxide, talc, and a calcium carbonate, Fatty-acid amides, such as octadecanamide and an arachidic-acid amide, a zinc stearate, Fatty-acid metal salts, such as a calcium stearate, an aluminum stearate, and a magnesium stearate, Antioxidants, such as IRUGA NOx 1010 and IRUGA NOx 1076, Blue pigments and colors, such as cobalt blue, ultramarine blue, SESHIRIAN blue, and a copper phthalocyanine blue, It is desirable to add combining suitably various kinds of additives, such as a pigment of Magentas, such as cobalt violet, fast violet, and manganese purple, a color, a fluorescent brightener, and an ultraviolet ray absorbent.

[0085] The base material used by this invention is JIS. Since continuation conveyance nature of Taber stiffness by P-8125 improves [ the thing of 1 - 15 g-cm ] to the environmental variation of temperature and humidity, generating of the line nonuniformity by conveyance nonuniformity decreases and it becomes high definition more, it is used more preferably.

[0086] The color ink JIETO record method of this invention is the recording device outputted using five or more sorts of different ink, is characterized by what is recorded on the record material for ink-jet record of this invention, and is characterized by what it is a recording device and is recorded on the record material for ink-jet record of this invention in two or more sorts of different ink to at least one sort of criteria colors.

[0087] The color ink-jet record method of this invention is the recording device which the aforementioned criteria color records in two or more sorts of ink in which the absorbances of the ink of this criteria color differ substantially, and it is desirable to record on the record material for ink-jet record of this invention. The following coloring agent, a solvent object, and the ink-jet record liquid that consists of other additives are used for this ink. As a coloring agent, water

soluble dyes, such as direct dye, acid dye, basic dye, a reactive dye, or a food dye, are mentioned.

[0088] As a solvent of the ink-jet record liquid used for the acceptance layer of this invention Water and water-soluble, various organic solvents, for example, methyl alcohol, ethyl alcohol, Propyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, Alkyl alcohols of the carbon numbers 1-4, such as sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, and isobutyl alcohol; A dimethylformamide, Amides, such as a dimethylacetamide; Ketones, such as an acetone and diacetone alcohol, or a ketone-alcohol; tetrahydrofuran, Ether, such as a dioxane; Polyalkylene glycols; ethylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, a triethylene glycol, 1, 2, 6-hexane triol, a thioglycol, a hexylene glycol, alkylene machines, such as a diethylene glycol, -- 2-6 alkylene glycols; -- a glycerol -- An ethylene glycol methyl ether, the diethylene-glycol methyl (or ethyl) ether, Pyrrolidones, such as pyrrolidinone, such as low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as a triethylene glycol and the monomethyl ether, and 2H-pyrrolidinone, a 1-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, are mentioned. Also in the water-soluble organic solvent of these many, the low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, the triethylene-glycol monomethyl ether, and the triethylene-glycol monoethyl ether, and pyrrolidones are desirable.

[0089] Although it is desirable to use the mixed solvent of water and the aforementioned organic solvent from a viewpoint of clogging prevention of an ink head nozzle as for the solvent of ink-jet record liquid, at this time, the content to the ink-jet record liquid of water is 40 % of the weight or more, and is 50 - 90 % of the weight preferably.

[0090] As an additive to other ink-jet record liquid, a pH regulator, a sequestering agent, an antifungal agent, a viscosity controlling agent, a surface tension regulator, a wetting agent, a surfactant, a rusr-proofer, etc. are mentioned, for example.

[0091]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, the embodiment of this invention is not limited to these.

[0092] <Production of a base material> The base material which carried out 20 g/m<sup>2</sup> coating of the resin constituent which becomes the front face of the base material of basis-weight 60 g/m<sup>2</sup> from the low-density-polyethylene 70 section and the high-density-polyethylene 20 section, and carried out 20g/[m ] 2 coating of the resin constituent which becomes a rear face from the low-density-polyethylene 50 section was produced.

[0093] <Composition of basic latex polymer> 130ml (40%) of trimethylamine solution was added having taken p-methoxy phenol (ethanol 400ml, crawl methyl-styrene 50ml, and 0.20g) in the eggplant type flask of synthetic 2L of the fourth class salt monomer of (1) intermediate field, and stirring in it, and it was made to react at 60 degrees C for 4 hours.

[0094] The bottom solvent of reduced pressure was removed after the reaction end, and when acetone 200ml and 200ml of ethyl acetate were added and stirred further, the fourth class salt monomer (A-7) of intermediate field made into the purpose was obtained as a white solid-state. Yield of 69g.

[0095] (2) 95ml [ of degassed water ], emulgen 147 (surfactant by Kao Corp.) 1.4g, 0.23g [ of ammonium persulfates ], and styrene 5.8g and divinylbenzene 0.8g were taken to the separable flask of 500ml of composition of basic latex polymer (KM-1), and it stirred for 20 minutes in 15 minutes and in the 60-degree C oil bath at the room temperature under the nitrogen air current (per minute 300 rotation). The liquid which dissolved fourth class salt monomer (A-7) 8.5g of intermediate field in 40ml of degassed water, and the liquid which dissolved 0.1g of sodium pyrosulfites in 15ml of degassed water were dropped at this over [ tap funnel / respectively different ] 60 minutes. It is among [ of 60 more degrees C ] an oil bath, and carried out the bottom 3-hour heating stirring of nitrogen air current; polymerization. It cooled radiationally to the after [ a reaction ] room temperature, and the solid content was removed through the filter paper. 200ml was made with pure water after that, and the basic latex polymer (KM-1) made into the purpose was obtained.

[0096] It was 56nm when the mean particle diameter of the obtained basic latex polymer was measured by the light scattering measurement. Moreover, it was 76% when the rate of cation-izing was measured.

[0097] It is compoundable by the method more nearly same than the starting material to which other instantiation basic latex polymer of this invention corresponds.

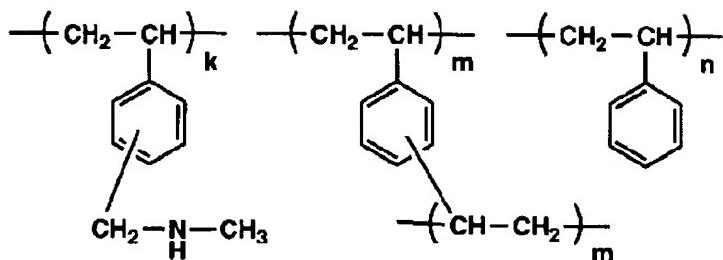
[0098] <Example 1> Let the basic latex polymer (Table 1 publication) produced by the above-mentioned method be a solid content. The coating liquid which carried out 34 weight sections addition was produced by having made 33 weight sections and the acid-treatment gelatin made from SBI (isoelectric point 9.0) into the solid content, having used % of the 33 weight sections and degree polyvinyl alcohol polymerization degree 500 (it also being called n-PVA below) of Nonion denaturation of five mols as the solid content, and pH of coating liquid was adjusted to 5.2. Coating of the coating liquid was carried out so that a dryness solid content might serve as 12.0 g/m<sup>2</sup> with a wire bar, and this invention samples 1-12 were created.

[0099] Moreover, it changed as basic latex polymer was similarly indicated to Table 1, and the comparison samples 1-4 were created.

[0100]

[Formula 11]

## 比較塩基性ラテックスポリマー (A)



$$k : m : n = 40 : 4 : 56$$

[0101] Next, the following methods estimated this invention samples 1-12 and the comparison samples 1-4 which were created. At this time, all evaluations are the ink jet printers by the SEIKO EPSON company at 23 degrees C and 50%. It outputted using PM700C.

[0102] <Picture concentration> The highest concentration section of Y, M, C, and BL of the printed sample was measured with the Macbeth concentration meter.

[0103] <Beading> Viewing estimated the rough-deposit degree of a dot from the natural picture.

[0104]

O : -- x: by which a rough deposit is checked by the \*\*:green section which is not actual harm level at all although there is no rough deposit and few rough deposits are checked by the outstanding O:green section, and the blue section - - on the whole, a rough deposit is severe and is not set to goods level

[0105] <Bleeding> SCID N3 picture was printed, with the optical microscope, visual observation was carried out and the lap of the dot of cyanogen-Magenta and Magenta-yellow and yellow-cyanogen was evaluated.

[0106]

O x whose red portion of a picture a picture has color muddiness in a satisfactory level \*\*; cyanogen-Magenta and a Magenta-yellow portion, and can be seen in the shape of nonuniformity although most; color muddiness is not observed but color muddiness of some also produces sharp nature only into the O; cyanogen-Magenta portion from which a high picture is acquired; color muddiness has arisen in the total color and it becomes the picture which faded on the whole.

[0107] <Water resistance> After measuring the highest concentration section of Y, M, C, and BL of the printed sample and making 25-degree C tap water immersed for 1 hour, it measured once again and expressed with the percentage reduction of concentration.

[0108] <Moisture resistance> 16 steps of wedges from the low concentration section of the M section to the high concentration section were produced, it saved for three days under 25 degrees C and 80% of environment, and viewing estimated the change degree in comparison with preservation before.

[0109]

O : -- at all, although a slight blot is checked in change-less O:low concentration section, it is satisfactory to actual harm nature -- x: which is applied to the inside concentration section from the level \*\*:low concentration section and by which a slight blot is checked -- on the whole, it is blurred and is a problem as goods level

[0110] <Drying property> After having outputted the natural picture of A4 size, having rounded off so that it might become the bore of 4cm about a form after 10 minutes, and stopping on a tape, the sample was observed one day after and viewing estimated the imprint degree on the back.

[0111]

O : -- completely -- imprint-less O: -- although there is an imprint slightly, x:imprint which an imprint generates in practical-skill-top-problem-less \*\*:high concentration section occurs, and a film peels from an imprint side

[0112] <Glossiness of the non-printed section> Measuring glossiness (60 degrees) using a gloss-meter VG-1D type (product made from a Japanese \*\*\*\* industry), the measured value in a gloss meter and evaluation of the glossiness in a visual sense correspond like below mostly.

[0113]

O x which is :glossiness 80 not less, is less than 80 O:or more 65 glossiness which has very good glossiness, is less than 40 \*\*:or more 65 glossiness which has almost good glossiness, and has the glossiness of a practically permissible minimum : it is less than 40 glossiness, and it is lusterless and cannot approve practically.

[0114] <Glossiness of the printing section> The sample after a print was saved for seven days at 23 degrees C and 80% RH, the reflection density of Kurobe in preservation order was measured with the Macbeth concentration meter, and

the following criteria estimated the concentration fall.

[0115]

O completely with [ it is less than 1% of :concentration falls, and / in viewing ] no change -- it is less than [ more than O:concentration fall 1%5% ], and is satisfactory at all practically -- a level \*\*:concentration fall -- there is 10% or more of x:concentration differences which have the glossiness of the minimum which is less than 10% and can be permitted practically 5% or more, and an glossy fall is the level which can be recognized clearly and cannot approve

[0116] <Bronzing> After saving the sample after a print for seven days by 23 degrees C and 80%RH, viewing estimated evaluation of bronzing in the four following stages.

[0117]

O : -- O: which bronzing has not generated at all -- the level which bronzing generates all over the generating x:black solid section in \*\*:black solid section as which generating of bronzing is slightly regarded by the black solid section, and bronzing of a practically permissible limitation cannot permit practically in it

[0118] <Measurement of a film surface pH> Under 25 degrees C and 50% of environment, the pure water of 60microl was dropped at the front face of the sample before a print, the nose of cam of the glass electrode of the pH meter ( HM [ by Toa Electronics, Ltd. ]- 30 S) proofread enough there was contacted, and pH of 10 minutes after was measured.

[0119]

[Table 1]

	塩基性 ラテックスホリマー	平均粒径	がれい 化率	アーリー ティング	ヒー ティング	耐水性	耐湿性	乾燥性	未印字部 の光沢	印字部 の光沢	アーロン シング
実施例 1	KM-1	5.6 nm	7.6%	○	○	0.1	○	○	○	○	○
実施例 2	KM-2	12.5 nm	5.2%	○	○	0.5	○	○	○	○	○
実施例 3	KM-3	18.7 nm	6.6%	○	○	2.0	○~○	○	○~△	○~△	○
実施例 4	KM-4	7.2 nm	7.1%	○	○	1.6	○	○	○	○	○
実施例 5	KM-5	9.1 nm	4.2%	○	○	1.1	○	○~○	○~△	○	○
実施例 6	KM-7	10.3 nm	7.9%	○	○	0.2	○~○	○	○	○	○
実施例 7	KM-8	15.6 nm	6.4%	○	○	1.8	○	○	○~△	○	○
実施例 8	KM-10	8.8 nm	3.5%	○	○	0.6	○	○~○	○	○	○
実施例 9	KM-11	13.1 nm	5.6%	○	○~○	1.2	○	○	○~△	○	○
実施例 10	KM-12	9.8 nm	6.8%	○	○	1.8	○	○	○	○	○
実施例 11	KM-1	18.0 nm	1.6%	○~△	○~△	5.4	○~△	○	○~△	△	△
実施例 12	KM-8	10.2 nm	2.5%	○~△	○~△	4.6	○~△	○~△	○	△	△
比較例 1	未添加	-	-	×	×	32.5	×	×	×	×	×
比較例 2	KM-4	22.0 nm	7.2%	△~×	△~×	11.4	△~×	△	×	×	×
比較例 3	KM-11	23.4 nm	1.2%	×	×	16.5	×	△	×	×	×
比較例 4	KM-A	12.6 nm	5.5%	△~×	×	27.8	×	×	×	×	×

[0120] The record material for ink jet printers of this invention is the printing section / un-mark so that it may understand also from Table 1. It turns out that the effect which prevented the glossy fall of the character section and generating of bronzing certainly, and was excellent in a drying property and water resistance with high definition is demonstrated.

[0121] On the other hand, in any case, the comparison sample besides this invention is inferior to evaluation, and a book.

[0122] <Example 2> To this invention samples 1-12 and the comparison samples 1-4 which were created in the example 1, it printed by the nova jet pro by the en CAD company, and the same evaluation as an example 1 was performed. Consequently, the almost same effect was checked and it became clear that the effect of this invention is demonstrated enough.

[0123]

[Effect of the Invention] As the example proved, the record material for ink-jet record and the color ink-jet record method by this invention can acquire the high definition picture which maintained bronzing for a long period of time, and was excellent in water resistance, moisture resistance, lightfastness, and the drying property in the glossiness of the printing section or the non-printed section.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

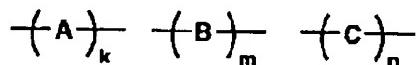
CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Record material for ink-jet record characterized by carrying out kind content of the basic latex polymer expressed with the following general formula [I] in the range whose mean particle diameter is 50-200nm in the record material for ink-jet record of a base material which gave the acceptance layer at least to one side at least.

[Formula 1]  
一般式 [I]



(Among a formula, (A) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has the third class amino group or the fourth class ammonium, and which can be copolymerized, and (B) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer which has at least two ethylene-like unsaturated-bond machines, and which can be copolymerized.) (C) expresses the monomeric unit which carried out the polymerization of the monomer in which the copolymerization of those other than (A) and (B) is possible. k is [ n of m ] 0-80-mol % 0-10-mol% 10-95-mol%. However, it is  $k+m+n=100\text{-mol \%}$ .

[Claim 2] Record material for ink-jet record according to claim 1 characterized by the rate of cation-izing of the aforementioned basic latex polymer being 35% or more.

[Claim 3] The color ink-jet record method characterized by what is recorded on the record material for ink-jet record according to claim 1 or 2 by the recording device outputted using five or more sorts of different ink.

[Claim 4] The color ink-jet record method characterized by what is recorded on the record material for ink-jet record according to claim 1 or 2 to at least one sort of criteria colors by the recording device recorded in two or more sorts of different ink.

[Claim 5] The color ink-jet record method according to claim 4 characterized by what is recorded by the recording device which the aforementioned criteria color records in two or more sorts of ink in which the absorbances of the ink of this criteria color differ substantially.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-180034

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 41 M 5/00  
B 05 D 5/04  
B 32 B 27/00  
B 41 J 2/01  
D 21 H 27/00

識別記号

P I  
B 41 M 5/00 B  
B 05 D 5/04  
B 32 B 27/00 F  
B 41 J 3/04 101Y  
D 21 H 5/00 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全15頁)

(21)出願番号

特願平9-353057

(22)出願日

平成9年(1997)12月22日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 朝武 敦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 加 健児

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 竹村 幸治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用記録材及びカラーインクジェット記録方法

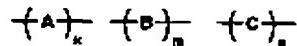
(57)【要約】

【課題】 印字部または未印字部の光沢性を、プロンシングを長期間維持し、かつ耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性に優れた高画質インクジェット記録用記録材及びカラーアイント記録方法の提供。

【解決手段】 支持体の少なくとも片側に受容層を施したインクジェット記録用記録材において、平均粒径が50~200nmの範囲にある下記一般式〔1〕で表わされる塩基性ラテックスポリマーを少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用記録材。

【化1】

一般式〔1〕

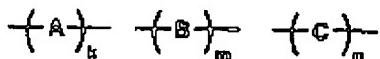


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも片側に受容層を施したインクジェット記録用記録材において、平均粒径が50～200nmの範囲にある下記一般式〔1〕で表わされる塩基性ラテックスポリマーを少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用記録材。

〔化1〕

## 一般式〔I〕



(式中、(A)は第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(B)は少なくとも二個のエチレン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。(C)は(A)および(B)以外の共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。kは10～95モル%、mは0～10モル%、nは0～80モル%である。但し、k+m+n=100モル%である。)

【請求項2】 前記塩基性ラテックスポリマーのカチオニ化率が35%以上であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用記録材。

【請求項3】 5種以上の異なるインクを使用して出力する記録装置で、請求項1又は2に記載のインクジェット記録用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【請求項4】 少なくとも1種の基準色に対して、2種以上の異なるインクにより記録する記録装置で、請求項1又は2に記載のインクジェット記録用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記基準色が、該基準色のインクの吸光度が実質的に異なる2種以上のインクにより記録する記録装置で記録することを特徴とする請求項4に記載のカラーインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種のインクジェットプリンター方式に適用できるインクジェット記録用記録材（以下、単に記録材ともいいう）及びカラーインクジェット記録方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録装置（以下、インクジェットプリンターとも言う。）は、騒音が少なく、高速印字が可能であり、また、複数個のインクノズルを使用することにより多色記録を行うことも容易であることから、特にコンピューター用の画像情報出力装置として近年急速に普及している。

【0003】 また、フルカラー記録用に開発されたインクジェットプリンターの中には、銀塗写真方式のカラー

画像に匹敵するほどの高画質な画像を出力できるものもある。又、出力する画像の内容も、文字や図形などから写真に近い画質が要求されるカラー版下やデザインイメージ等へと拡大している。

【0004】 従って、その記録材としては、光沢性や密度の低いコート紙や普通紙よりもむしろ、より写真に近い光沢性を有する透明なフィルムや光沢のある樹脂被覆紙を利用した光沢紙または光沢フィルムや、或いはコート紙の表面をキャストして鏡面光沢性を持たせたキャストコート紙などが多く用いられるようになってきた。

【0005】 これらに対応し、受容層に、光透過性が高く水性インク受容性に優れた水溶性ポリマーをバインダーとして用いることが提案されている。特開昭62-263084号では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受容層が、特開平6-64306号では塗布したゼラチンを一旦ゲル状態にした後、コールドドライ法により乾燥させて得られる記録シートが、また特開昭62-214985号では平均分子量が $5 \times 10^4$ のポリエチレンオキサイドを含有する受容層が提案されている。

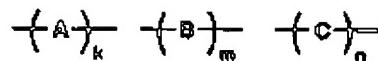
【0006】 これらの水溶性ポリマーをバインダーとして用いた場合、インク吸収性や吸収容量、画質コントロールなどの為に様々なポリマーを併用する場合が多い。特にインク吸収容量に効果的なイオン性ポリマーとその他の非イオン性ポリマーを併用することが一般的に知られている。

【0007】 ところが、本発明者らの検討によって、イオン性ポリマーと非イオン性ポリマーを併用した塗工液を作製する場合、イオン性ポリマーと非イオン性ポリマーの相溶性の問題で獨りを生じるという新たな問題が判明した。

【0008】 例えば、ゼラチン類とポリビニルアルコール類、ポリビニルビロドン類、ポリアルキレングリコール類などを併用した場合、ある特定のpHにおいて塗工液が獨りてしまい、その液を塗工しても光沢を出すことができないことが判った。また、濁った液はゲル化性も劣化するため、乾燥時に吹き飛んでしまい、平滑性も著しく劣化することも判った。また、たとえpHを調整して透明性を向上させたとしても、通常インクジェット用インクのpHは高い為にインク受理時に乾燥膜面のpHは変動し、インク受理部の膜内で漏りが生じてしまい、上記同様光沢性が損なわれたり、ブロンシングと呼ばれるギラツキ現象が生じることも判った。特にこれらの現象は、最近の多色インク（6、7色）ではインク量が多く、顕著に発生する。さらに、pHや組成を最適化し、一端、インク受理部の光沢性やブロンシングの劣化を抑えたとしても、長期間保存したり、高温多湿環境下では徐々に発生するため、著しく品質を損ねてしまうことも判った。

【0009】 また、インクジェット記録方式はインクを直接吐出させ、画像を形成させるために水溶性インクを

## 一般式 [I]



用いるケースが多く、他のプリンターに比べ、耐水性や乾燥性、耐湿性などが悪いことはよく知られている。中でも、耐水性、耐湿性への問題点は未だ解決されていない。

【0010】これらの問題を改善するために、インクからのアプローチとしては顔料を用いる検討がなされているが、ノズルへの目詰まりの問題や分散技術などの課題も多く、ほとんど実用化に至っていないのが現状である。別のアプローチとしては、特に業務用分野では印字後ラミネート加工を施す等の工夫がなされているが、コスト高となるため、ユーザーに取っては好ましいものではなかった。

【0011】記録材からのアプローチとしても以前から、様々な検討がされている。例えば、特開昭57-36692号、同57-64591号、同61-58788号、特開平6-183131号で、様々な耐水化剤の検討がなされている。ところが、上記技術は確かに耐水性は向上するものの、逆にインク乾燥性、耐光性、画質が劣化したり、耐湿性、光沢性、ブロッシングなど長期にわたり維持することはできないことが新たに判明した。

【0012】特に特開昭57-36692号には本発明と類似の構成が記載されているが、この構成を用いても耐湿性、光沢性、ブロッシングなどの性能においてまだまだ不十分であり、更なる検討が必要であることが判明した。

【0013】以上のことから、イオン性ポリマーと非イオン性ポリマーを併用した系において、長期間に渡り、印字部/未印字部の光沢性、ブロッシングを維持し、同時に画質、耐水性、耐湿性、耐光性など両立することは至難の業であった。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、印字部または未印字部の光沢性を、ブロッシングを長期間維持し、かつ耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性に優れた高画質インクジェット記録用記録材及びカラーインクジェット記録方法を提供することにある。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0016】1. 支持体の少なくとも片側に受容層を施したインクジェット用記録材において、平均粒径が50~200nmの範囲にある下記一般式〔I〕で表わされる塩基性ラテックスポリマーを少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用記録材。

## 【0017】

## 【化2】

10 【0018】式中、(A)は第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、(B)は少なくとも二個のエチレン状不飽和結合基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。(C)は(A)および(B)以外の共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わす。kは10~95モル%、mは0~10モル%、nは0~80モル%である。但し、k+m+n=100モル%である。)

2. 前記塩基性ラテックスポリマーのカチオン化率が35%以上であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用記録材。

20 【0019】3. 5種以上の異なるインクを使用して出力する記録装置で、前記1又は2に記載のインクジェット記録用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【0020】4. 少なくとも1種の基準色に対して、2種以上の異なるインクにより記録する記録装置で、前記1又は2に記載のインクジェット記録用記録材に記録することを特徴とするカラーインクジェット記録方法。

【0021】5. 前記基準色が、該基準色のインクの吸光度が実質的に異なる2種以上のインクにより記録する記録装置で記録することを特徴とする前記4に記載のカラーインクジェット記録方法。

30 【0022】以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

【0023】本発明の塩基性ラテックスポリマーは、前記一般式〔I〕で表わされる単位を有するものである。

【0024】一般式〔I〕において(A)は第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基を有する共重合可能なモノマーを重合したモノマー単位を表わし、好ましくは下記一般式〔II〕で表されるモノマー単位である。

## 【0025】

## 【化2】

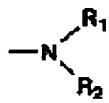
## 一般式 [II]



40 【0026】上記一般式〔II〕において、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>は二価の連結基を表し、例えば-C(=O)-N(R')-(式中、R'は水素原子あるいはアルキル基を表す)、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、アルキレン基、あるいはアリーレン基を表す。R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、あるいはアリール基を表す。a、

b, cはそれぞれ0または1を表す。

【0027】上記一般式〔II〕において、Wは下記一般式〔III〕、〔IV〕、〔V〕、〔VI〕、〔VII〕又は〔VI\*〕  
一般式〔III〕



一般式〔V〕



一般式〔VII〕

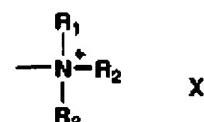


\* II) で表される基を表す。

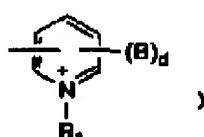
【0028】

【化3】

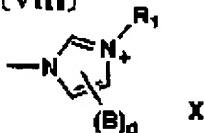
一般式〔IV〕



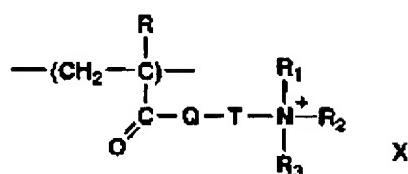
一般式〔VI〕



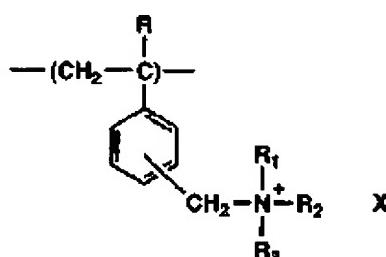
一般式〔VIII〕



一般式〔X〕



一般式〔XI〕



【0029】上記一般式〔III〕～〔VIII〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基あるいはアリール基を表す。

【0030】上記一般式〔V〕～〔VIII〕において、Bはベンゼン環上に置換可能な原子、基（例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、アミノ基、アルキル基、アリール基など）を表し、dは0から3までの整数を表す。dが2以上の時、Bはそれ同一であっても異なっていても良い。

【0031】上記一般式〔IV〕、〔VI〕及び〔VIII〕においてXは陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン（例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン（例えばメタニスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等）、および酢酸イオン等が挙げられる。このうちハロゲンイオンおよびアルキル硫酸イオンが特に好ましい。

【0032】上記一般式〔II〕で表されるモノマー単位として好ましくは第四級アンモニウム基を有するモノマー単位であり、さらに好ましくは下記一般式〔X〕あるいは〔XI〕で表されるモノマー単位である。

【0033】

【化4】

【0034】上記一般式〔X〕および〔XI〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基あるいはアリール基を表す。これらR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>で表される基は互いに結合して環状構造を形成しても良い。これらR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>で表される基として、好ましくはアルキル基であり、炭素原子数1から6までのアルキル基、ベンジル基、あるいはR<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>までの置換基のうち二つの置換基が互いに結合した形のピロリジル基またはモルホリノ基がさらには好ましい。

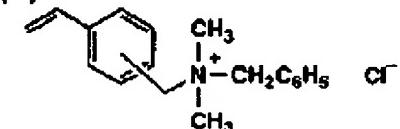
【0035】上記一般式〔X〕および〔XI〕において、Rは水素原子あるいはアルキル基を表す。好ましくは水素原子あるいはメチル基である。

50 【0036】上記一般式〔X〕においてQは-O-また

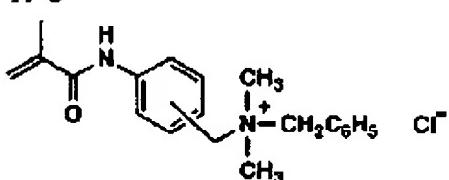
は $-N(R')$ で表される二価の連結基を表す(式中、R'は水素原子あるいはアルキル基を表す)。Tはアルキレン基またはアリーレン基を表す。Tは置換基(例えばアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基など)を有していても良い。

【0037】上記一般式[X]および[XI]においてXは陰イオンを表わし、例えばハロゲンイオン(例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン等)、アルキルある\*

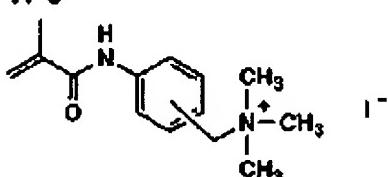
A-1



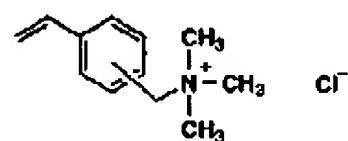
A-3



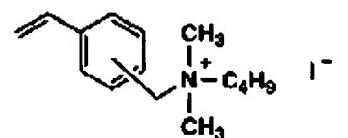
A-5



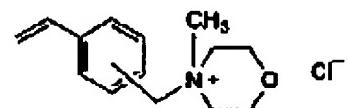
A-7



A-9



A-11



A-13



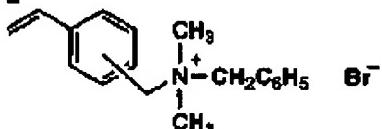
\* いはアリールスルホン酸イオン(例えばメタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等)、および酢酸イオン等が挙げられる。このうちハロゲンイオンおよびアルキル硫酸イオンが特に好ましい。

【0038】上記一般式[I]において、(A)で表されるモノマー単位に導かれるモノマーの例を以下に示す。

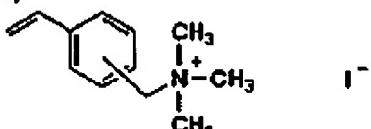
【0039】

【化6】

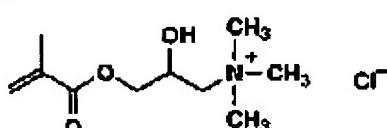
A-2



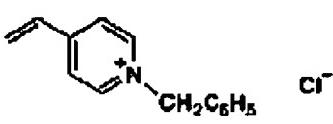
A-4



A-6



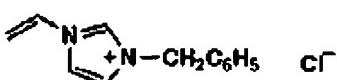
A-8



A-10



A-12



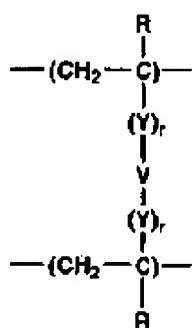
【0040】上記一般式[I]において、(B)は以下の一般式[XII]で表わされるモノマー単位が好まし

い。

50 【0041】

【化7】

## 一般式 [XII]



【0042】上記一般式 [XII]においてRは水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基等）を表わす。Rとしては水素原子またはメチル基が好ましい。Vは二価の連結基を表わし、例えばアリーレン基（例えばフェニレン基、ナフチレン基等）およびアルキレン基（例えばメチレン基、1,4-ブチレン基等）を表わす。Yはエステル結合（例えば $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ）、アミド結合（例えば $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）等を表わし、rは0または1を表わす。

【0043】上記一般式 [I]において(B)で表され

(6) 10

るモノマー単位に導かれるモノマーとして、好ましい例としてはジビニルベンゼン、エチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、ヒドロキノンメタクリレート、ヒドロキノンアクリレート、エチレンジメタクリルアミド、エチレンジアクリルアミド、等が挙げられる。

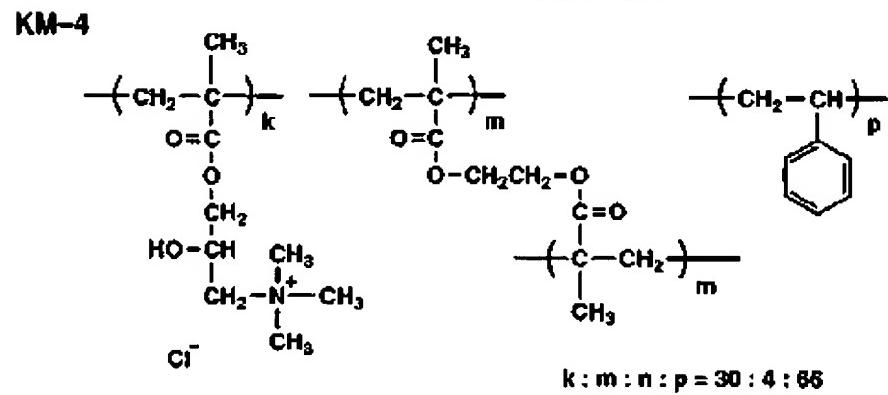
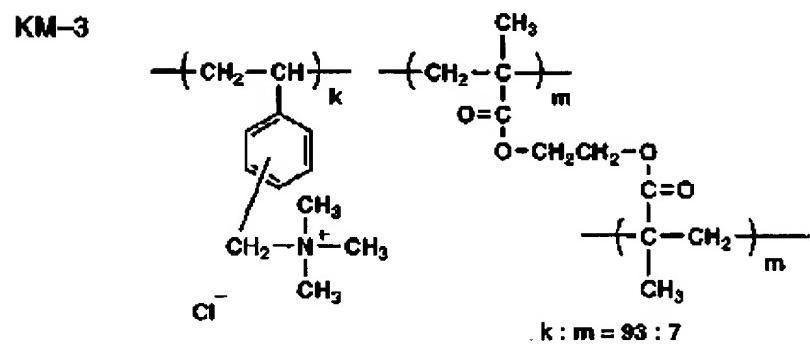
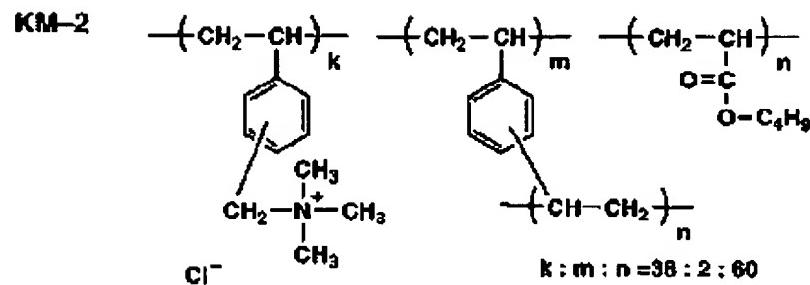
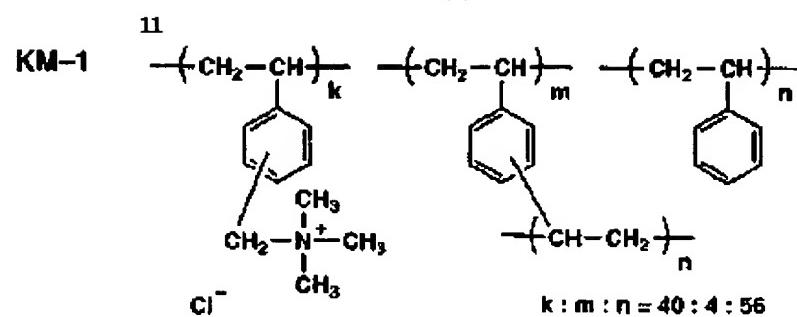
【0044】上記一般式 [I]において、(C)で表されるモノマー単位としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリル酸およびそのエステルあるいはアミド誘導体（例えばアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、t-ブチルアクリルアミド等）、メタクリル酸およびそのエステルあるいはアミド誘導体（例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、n-ブチルメタクリルアミド等）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。但し、Kは10～95モル%、mは0～10モル%、nは0～80モル%である。 $K+m+n=100$ モル%である。

【0045】本発明の塩基性ラテックスポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例示した塩基性ラテックスポリマーはそれぞれ下記の繰り返し単位を下記の割合で含む。

【0046】

【化8】

(7)



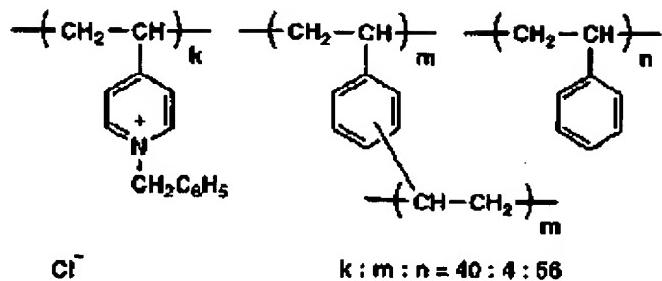
(8)

特開平11-180034

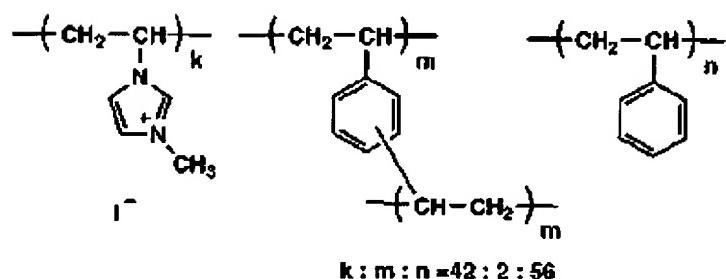
13

14

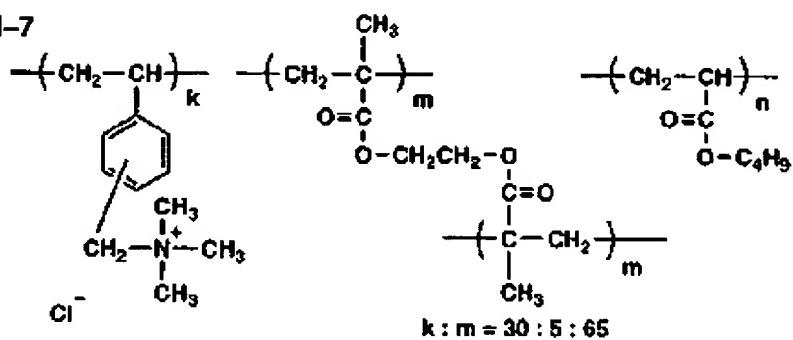
KM-5



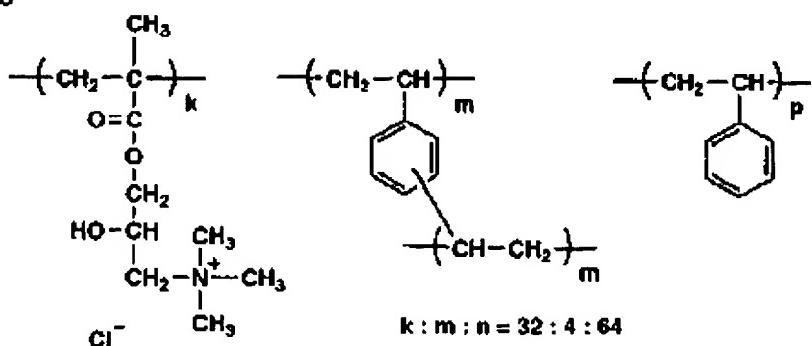
KM-6



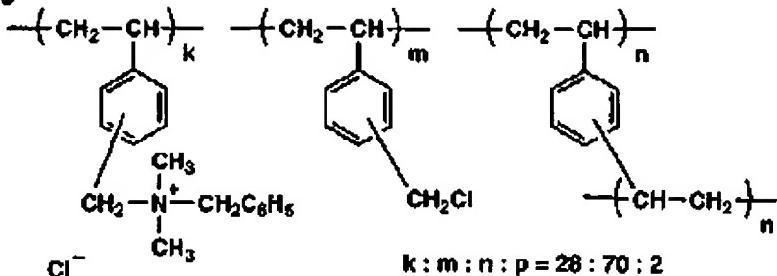
KM-7



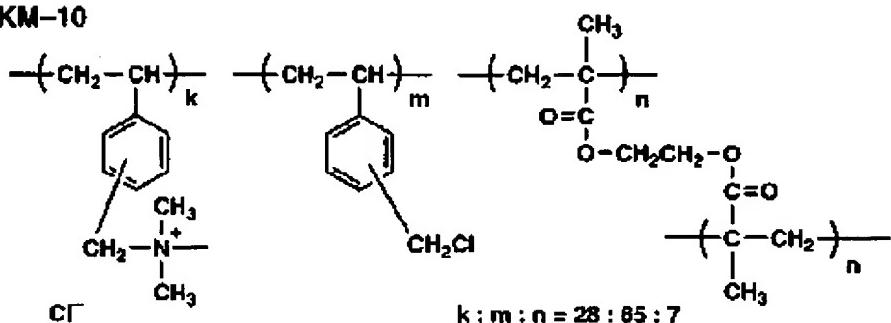
KM-8



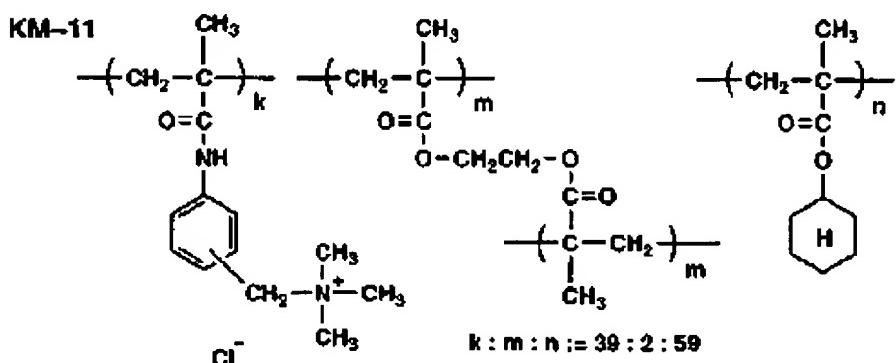
KM-9



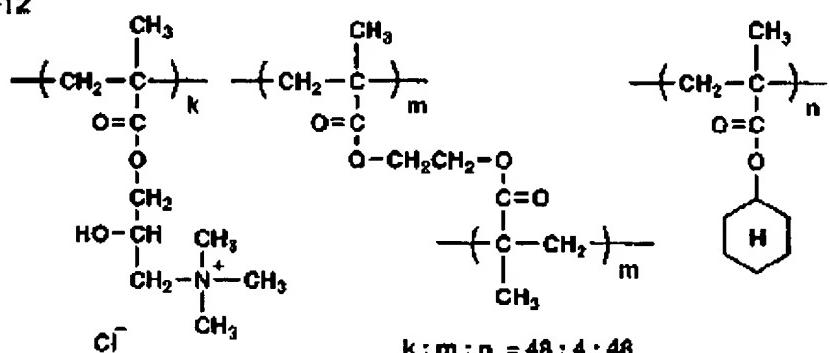
KM-10



KM-11



KM-12



【0049】本発明の塩基性ラテックスポリマーは従来の方法を参照して合成することができ、例えば特開昭51-73440号公報、同55-58201号公報、同55-142339号公報等に記載されている乳化重合あるいは無乳化剤乳化重合等の方法を挙げることができる。

【0050】本発明の塩基性ラテックスポリマーは平均粒径が50～200nmの範囲にあることを特徴とする。この平均粒径はさまざまな方法で制御することが可能であるが、界面活性剤の併用（例えばアニオン系界面

活性剤あるいはノニオン系界面活性剤を全モノマー重量に対して1～30重量%併用することが好ましい）、重合時の攪拌回転数・効率の制御、モノマーの添加制御（例えば反応時に滴下する）、重合開始剤の種類（例えば過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の無機水溶性重合開始剤、過酸化水素およびクメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系重合開始剤、あるいは過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウムとビロニア硫酸ナトリウム等の還元剤との組合せ（いわゆるレドックス系重合開始剤）等）

・添加制御（例えば反応時に滴下する）等の方法を単独あるいは組み合わせることにより達成できる。

【0051】本発明の塩基性ラテックスポリマーはカチオン化率が35%以上であることが好ましい。ここでいうカチオン化率とは、理論的に塩基性ラテックスポリマー中に含有される第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基の含量に対して実際に塩基性ラテックスポリマー中に含有されている第三級アミノ基あるいは第四級アンモニウム基の割合であり、ポリビニルスルホン酸カリウム等の適当な指示薬を用いたコロイド滴定等の手段により容易に求めることが出来る。

【0052】このカチオン化率はさまざまな方法で制御することが可能であるが、第三級アミノ基の補助溶媒（低級アルコール系有機溶媒、アセトニトリル、ジグリム等）を併用した四級化反応、あるいは第四級アンモニウム基を有するモノマーを用いた乳化重合あるいは無乳化剤乳化重合等の重合方法を用いることにより達成することが出来る。

【0053】本発明は上記一般式〔I〕で表される塩基性ラテックスポリマーの他にイオン性ポリマーおよび非イオン性ポリマーを用いることができる。このイオン性ポリマーと非イオン性ポリマーは、インク濃度やインク吸収容量、光沢性を向上させる目的で用いられ、それらのポリマーを併用すると、さらにドット径やピーディング、ブリーディングをコントロールでき、高画質を再現することができる。

【0054】上記イオン性ポリマーとは、陰イオン基（例えば、 $-COO-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-NO_2-$ 、 $-BO_3-$ 等）や陽イオン基（例えば第三級アミノ基、第四級アンモニウム基）を少なくとも1種有するポリマーのことであり、それらが解離することで水溶性を有しているポリマーのことである。また、それらを併用するポリマー（アミノ酸基、ペタイン基等）であっても構わない。

【0055】具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸系ポリマー（ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸アミド）、アニオン、カチオン変性セルロース類（カルボキシアルキセルロース類、ニトロセルロース類等）、アニオン、カチオン変性ポリビニルアルコール類またはポリビニルビロリドン類、ゼラチン類等である。これらの中で最も好ましいものとして、ゼラチン類が挙げられる。ゼラチン類が好ましい理由としてはインク吸収容量を大きくし、乾燥性など向上させ、かつ写真に近い光沢性を有することができるなどである。

【0056】更に、ゼラチン類について説明する。

【0057】本発明に用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処

埋ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、同平2-1359号、米国特許第2,525,753号、同第2,594,293号、同第2,614,928号、同第2,763,639号、同第3,118,766号、同第3132945号、同第3186846号、同第3312553号、英國特許第861,414号、同第1,033,189号等に記載のゼラチン誘導体）を単独又はそれらを組み合わせて用いることができるが、耐水性の観点から比較的等電点が高い、酸処理ゼラチンであることが好ましい。このとき、等電点の範囲は7.0~10.0であることが好ましく、さらに好ましくは8.0~10.0の範囲である。

【0058】次に上記非イオン性ポリマーについて説明する。

【0059】非イオン性ポリマーとは上記に示した陰イオンまたは陽イオン基を有しない水溶性ポリマーのことであり、具体的にはポリビニルアルコール類（未変性またはノニオン変性ポリビニルアルコール）、ポリビニルビロリドン類（未変性またはノニオン変性ポリビニルアルコール類等）、ポリアルキレングリコール類である。上記ポリアルキレンオキサイド類と、例えばポリエチレンオキサイド類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類又は下記一般式〔P〕で示される化合物等が挙げられる。

【0060】一般式〔P〕  
 $R, O - (A, -O) j, - (A, -O) j, - (A, -O) j, - R,$

一般式〔P〕において、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、それぞれ置換、無置換のアルキル基、アリール基、アシル基等を表す。

【0061】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ が水素原子であり、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ が $-CH_2CH_2-$ 又は $-CH(C_6H_5)-CH_2-$ である。

【0062】 $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$ は、それぞれりまたは1~500の整数を表す。ただし、 $j_1 + j_2 + j_3 \geq 1$ である。

【0063】ポリアルキレンオキサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキサイド類であり、平均分子量が10,000~500,000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレングリコール（PEGと称することもある）で、平均分子量が50,000

0～300,000の範囲のものが好ましい。上記ポリアルキレンオキサイド類の平均分子量は水酸基価により算出した分子量である。

【0064】これら、非イオン性ポリマーとイオン性ポリマーの比(非イオン性ポリマー/イオン性ポリマー)は1/9～9/1であることが好ましく、さらに好ましくは3/7～7/3の範囲である。

【0065】本発明において、水溶性ポリマーを架橋する目的として本発明に影響しない範囲で架橋剤を適用することが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、シアセチル、クロロベンタニシオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン等のトリアジン系化合物、米国特許3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、特開平8-50342号記載のカルバモイルビリジニウム系化合物、米国特許3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許2,732,316号記載のN-メチロール化合物、米国特許3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアシリジン化合物類、米国特許3,100,704号記載の如きカルボシミド系化合物類、米国特許3,091,537号記載の如きエボキシ化合物、ムクロロ酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体等の有機架橋剤、クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸等無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0066】本発明の受容層を形成する方法としては、サイズプレス法、ロールコーティング法、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、ゲートロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、カーテン法、スライドホッパー法、エクストルージョン法等、通常用いられている塗工方法が用いられる。

【0067】本発明の受容層には、更に、バインダ、硬膜剤の他、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0068】本発明の受容層には画質を向上させる目的で、インク吸収性を損なわない範囲で界面活性剤を添加することが好ましい。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の何れのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでも、異なる種類のものを併用してもよい。これらの中好ましくはフッ素系の界面活性剤である。

【0069】上記フッ素系界面活性剤は、例えば米国特

許2,559,751号、同2,567,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,918,501号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、英國特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、

10 同49-134614号、同50-117705号、同50-117727号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号、英國化学会誌(J. Chem. Soc.)1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌(J. Amer. Chem. Soc.)79卷2549頁(1957年)、油化学(J. Japan Oil Chemists Soc.)12卷653頁、有機化学会誌(J. Org. Chem.)30卷3524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。

【0070】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック(Megaface)Fなる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチャリング・カンパニー社からフルオラッド(Fluorad)FCなる商品名で、インペリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール(Monflor)なる商品名で、イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス(Zonyls)なる商品名で、又、ファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット(Licowet)VPFなる商品名で、それぞれ市販されている。

【0071】本発明の受容層の塗工量としては5～100g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは10～50g/m<sup>2</sup>である。

【0072】本発明のインク受容層中には搬送性を向上させる目的でマット剤を使用することができる。

【0073】マット剤は、写真技術分野に於いてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機又は有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の例としては酸化物(例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、アルカリ土類金属塩(例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム等)、画像を形成しないハロゲン化銀粒子(塩化銀や臭化銀等で更にハロゲン成分として沃素原子が僅ながら加わってもよい)やガラス等である。

【0074】また、有機のマット剤の例としては穀粉、セルロースエ斯特ル(例えば、セルロースアセテートブロビオネート等)、セルロースエーテル(例えばエチル

セルロース等)、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン(例えばエチレン等)、スチレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド樹脂などの単独若しくは組み合わせ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを单量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0075】その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。

【0076】これらマット剤は、搬送性の観点から、重量平均粒径が3~20μmが好ましく、かつ受容層中の総重量(付き量ともいいう)は10~100mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、塗工液安定性の点から、3μm以下の粒子や、20μm以上の粒子を分級により予め排除しておくことが好ましい。また、これらマット剤は併用することも可能である。

【0077】本発明において用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

【0078】透明な支持体としては、従来公知のもののがいずれも使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリイミド樹脂、セロファン、セルロイドなどのフィルムがある。これらの中で支持体の耐性、透明性の観点からポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0079】不透明支持体としては、上質紙、中質紙、スーパーカレンダー処理紙、片膜原紙、トレーシングペーパー等の非塗工紙、アート紙、コート紙、軽量コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、プラスチックフィルム、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等のフィルム、樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、不織布、布およびこれらの複合体を用いることができる。これ等の中で、光沢性、平滑性の観点から樹脂被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙ではポリオレフィン樹脂被覆紙、また各種フィルムでは、ポリエステル系のフィルムがより好ましい。

【0080】好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限ではなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体を用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するバルブとしては天然バルブ、再生バルブ、合成バルブ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原

紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0081】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されていてもよい。

【0082】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましい。

【0083】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数(メルトイインデックス)のものを単独あるいはそれらを混合して使用できる。

【0084】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキシン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0085】本発明で用いられる支持体はJIS P-8125によるテーパー剛度が1~15g·cmのものが温湿度の環境変化に対して、連続搬送性が向上し搬送ムラによる筋ムラの発生が減少しより高画質となるためより好ましく使用される。

【0086】本発明のカラーインクジェット記録方法は、5種以上の異なるインクを使用して出力する記録装置で、本発明のインクジェット記録用記録材に記録することを特徴としており、また、少なくとも1種の基準色に対して、2種以上の異なるインクにより記録装置で、本発明のインクジェット記録用記録材に記録することを特徴としている。

【0087】本発明のカラーインクジェット記録方法は、前記基準色が、該基準色のインクの吸光度が実質的に異なる2種以上のインクにより記録する記録装置で、本発明のインクジェット記録用記録材に記録することが好ましい。該インクには下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなるインクジェット記録液が用いられる。

着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反

応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0088】本発明の受容層に用いられるインクジェット記録液の溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブロビルアルコール、イソブロビルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、シアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレンゲリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンゲリコール類；エチレンゲリコール、ブロビレンゲリコール、ブチレンゲリコール、トリエチレンゲリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレンゲリコール、ジエチレンゲリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレンゲリコール類；グリセリン、エチレンゲリコールメチルエーテル、ジエチレンゲリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレンゲリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2H-ピロリジノン等のピロリジノン類、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレンゲリコール等の多価アルコール、トリエチレンゲリコールモノメチルエーテル、トリエチレンゲリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、ピロリドン類が好ましい。

【0089】インクジェット記録液の溶媒はインクヘッドノズルの目詰り防止の観点から水と前記有機溶媒の混台溶媒を用いることが好ましいが、この時、水のインクジェット記録液に対する含有量は40重量%以上であり、好ましくは50~90重量%である。

【0090】その他のインクジェット記録液への添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿润剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

#### 【0091】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0092】（支持体の作製）坪量60g/m<sup>2</sup>の基材の表面に低密度ポリエチレン70部と高密度ポリエチレン20部からなる樹脂組成物を20g/m<sup>2</sup>塗工し、裏面に低密度ポリエチレン50部からなる樹脂組成物を20g/m<sup>2</sup>塗工した支持体を作製した。

#### 【0093】（塩基性ラテックスポリマーの合成）

#### （1）中間体四級塩モノマーの合成

2Lのナス型フラスコにエタノール400mL、クロルメチルスチレン50mL、および0.20gのp-メトキシフェノールを取り、攪拌しながらトリメチルアミン水溶液(40%)130mLを加え、60°Cで四時間反応させた。

【0094】反応終了後、減圧下溶媒を除去し、さらにアセトン200mLと酢酸エチル200mLを加え搅拌したところ、目的とする中間体四級塩モノマー(A-7)を白色固体として得た。収量69g。

#### 【0095】（2）塩基性ラテックスポリマー(KM-1)の合成

500mLのセバラブルフラスコに脱気水95mL、エマルゲン147（花王（株）製界面活性剤）1.4g、過硫酸アンモニウム0.23g、スチレン5.8g、ジビニルベンゼン0.8gをとり、窒素気流下、室温で15分間、60°Cの油浴中で20分間攪拌した（毎分300回転）。これに中間体四級塩モノマー(A-7)8.5gを脱気水40mLに溶解した液と、ビロ亜硫酸ナトリウム0.1gを脱気水15mLに溶解した液をそれぞれ別の滴下漏斗より60分かけて滴下した。さらに60°Cの油浴中で窒素気流下3時間加熱攪拌；重合させた。反応後室温まで放冷し、固形分を滤紙を通して除去した。その後純水で200mLに仕上げ、目的とする塩基性ラテックスポリマー(KM-1)を得た。

【0096】得られた塩基性ラテックスポリマーの平均粒径を光散乱法により測定したところ、56nmであった。またカチオン化率を測定したところ、76%であった。

【0097】本発明の他の例示塩基性ラテックスポリマーも対応する出発物質より同様の方法により合成することができる。

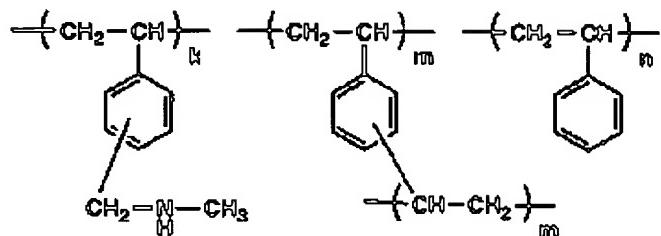
【0098】（実施例1）上記方法により作製された塩基性ラテックスポリマー（表1記載）を固形分として33重量部、ノニオン変性度5モル%のポリビニルアルコール重合度500（以下n-PVAともいうことがある）を固形分として33重量部、SBI社製酸処理ゼラチン（等電点9.0）を固形分として34重量部添加した塗工液を作製し、塗工液のpHを5.2に調整した。

【0099】また同様に塩基性ラテックスポリマーを表1に記載する通りに変更して比較試料1~4を作成した。

#### 【0100】

#### 【化11】

## 比較塩基性ラテックスポリマー (A)

 $k:m:n = 40:4:56$ 

【0101】次に作成した本発明試料1～12及び比較試料1～4を、以下の方針により評価をおこなった。このときすべての評価は23℃、50%でセイコーエプソン社製インクジェットプリンタ PM7000Cを用いて出力した。

【0102】(画像濃度) プリントした試料のY、M、C、BLの最高濃度部をマクベス濃度計により測定した。

【0103】(ビーディング) 自然画像よりドットのざらつき度合いを目視にて評価した。

【0104】

◎：全くざらつきが無く、優れている

○：緑色部にわずかなざらつきが確認されるが実害レベルではない

△：緑色部と、青色部にざらつきが確認される

×：全体的にざらつきが酷く、商品レベルにならない。

【0105】(ブリーディング) SCID N3画像を印字し、シアンーマゼンタ、マゼンターイエロー、イエロー・シアンのドットの重なりを光学顕微鏡にて目視観察し、評価した。

【0106】

◎：色漏りは殆ど観察されず、鮮鋭性も高い画像が得られる

○：シアンーマゼンタ部分にのみ多少の色漏りが生じるが、画像は問題ないレベル

△：シアンーマゼンタ、マゼンターイエロー部分に色漏りがあり、画像の赤色部分がムラ状に見える

×：全色で色漏りが生じており、全体的にぼやけた画像になる。

【0107】(耐水性) プリントした試料のY、M、C、BLの最高濃度部を測定した後、25℃の水道水に1時間浸漬させたあと、もう一度測定し、濃度の減少率を表した。

【0108】(耐湿性) M部の低濃度部から高濃度部までの16段階のウェッジを作製し、25℃、80%の環境下に3日間保存し、保存前と比べての変化度合いを目視にて評価した。

【0109】

◎：全く変化無し

○：低濃度部でわずかな滲みが確認されるが実害性に問題ないレベル

△：低濃度部から中濃度部にかけてわずかな滲みが確認される

×：全体的に滲んでおり、商品レベルとして問題である。

【0110】(乾燥性) A4サイズの自然画像を出し、10分後に用紙を内径4cmとなるように丸め、テーブで止めた後、1日後に試料を観察し、裏面の転写度合いを目視にて評価した。

【0111】

◎：全く転写無し

○：僅かに転写があるが実技上問題なし

△：高濃度部において転写が発生する

×：転写が発生し、転写面より膜がはがれる。

【0112】(未印字部の光沢性) 光沢度(60度)をグロスマータVG-1D型(日本電色工業製)を用いて測定し、グロスマータでの測定値と視覚での光沢度の評価は、ほぼ以下ように対応する。

【0113】

◎：光沢度80以上であり、極めて良好な光沢性を有する

○：光沢度65以上80未満であり、ほぼ良好な光沢性を有する

△：光沢度65以上40未満であり、実用上許容できる下限の光沢性を有する

×：光沢度40未満であり、光沢がなく実用上許容できない。

【0114】(印字部の光沢性) プリント後の試料を23℃、80%RHに7日間保存し、保存前後での黒部の反射濃度をマクベス濃度計により測定し、濃度低下を以下の基準により評価した。

【0115】

◎：濃度低下1%未満であり目視で全く変化無し

○：濃度低下1%以上5%未満であり、実用上全く問題ないレベル

△：濃度低下5%以上10%未満であり、実用上許容できる下限の光沢性を有する

×：濃度差が10%以上あり、光沢性の低下が明らかに

認識できるレベルであり、許容できない。

【0116】(ブロンシング) プリント後の試料を23°C、80%RHで7日間保存した後、ブロンシングの評価を下記の4段階に目視で評価した。

【0117】

◎：全くブロンシングが発生していない

○：わずかに黒ベタ部にブロンシングの発生が見られる

△：黒ベタ部に実用上許容できる限界のブロンシングが発生

\* ×：黒ベタ部の全面にブロンシングが発生し、実用上許容できないレベル。

【0118】(表面pHの測定) 25°C、50%の環境下で、プリント前の試料の表面に60μlの純水を滴下し、そこに十分校正されたpHメーター(東亜電波工業社製 HM-30S)のガラス電極の先端を接触させ、10分後のpHを測定した。

【0119】

【表1】

	墨性ラテックスドリマー	平均粒径	かわら化率	アリーディング*	ビードティング*	耐水性	耐湿性	乾燥性	未印字部の光沢	印字部の光沢	アロンゲン*
実施例1	KM-1	5.6 nm	7.6%	◎	○	0.1	○	○	○	○	○
実施例2	KM-2	12.5 nm	5.2%	◎	○	0.5	○	○	○	○	○
実施例3	KM-3	18.7 nm	6.6%	○	○	2.0	○~○	○	○~△	○~△	○
実施例4	KM-4	7.2 nm	7.1%	○	○	1.6	○	○	○	○	○
実施例5	KM-5	9.1 nm	4.2%	○	○	1.1	○	○~○	○~△	○	○
実施例6	KM-7	10.3 nm	7.9%	◎	○	0.2	○~○	○	○	○	○
実施例7	KM-8	15.6 nm	6.4%	○	○	1.8	○	○	○~△	○	○
実施例8	KM-10	8.8 nm	3.5%	○	○	0.6	○	○~○	○	○	○
実施例9	KM-11	13.1 nm	5.6%	○	○~○	1.2	○	○	○~△	○	○
実施例10	KM-12	9.8 nm	6.8%	○	○	1.8	○	○	○	○	○
実施例11	KM-1	18.0 nm	1.8%	○~△	○~△	5.4	○~△	○	○~△	△	△
実施例12	KM-8	10.2 nm	2.5%	○~△	○~△	4.6	○~△	○~△	○	△	△
比較例1	未添加	-	-	×	×	32.5	×	×	×	×	×
比較例2	KM-4	22.0 nm	7.2%	△~×	△~×	11.4	△~×	△	×	×	×
比較例3	KM-11	23.4 nm	1.2%	×	×	16.5	×	△	×	×	×
比較例4	KM-A	12.6 nm	5.5%	△~×	×	27.8	×	×	×	×	×

【0120】表1からも判るように、本発明のインクシエットプリンター用記録材は印字部／未印字部の光沢性低下、ブロンシングの発生を確実に防止し、かつ高画質で乾燥性、耐水性に優れた効果を発揮することが判る。

【0121】一方、本発明外の比較試料は、いずれの場合も評価に劣っており、本発明の効果が明確である。

【0122】(実施例2) 実施例1で作成した本発明試料1～12および比較試料1～4に対し、エンキヤド社

製ノバジェットプロによりプリントし実施例1と同様の評価を行った。その結果、ほぼ同様の効果が確認され、本発明の効果が十分發揮されていることが判明した。

30 【0123】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクシエット記録用記録材及びカラーインクシエット記録方法は、印字部または未印字部の光沢性を、ブロンシングを長期間維持し、かつ耐水性、耐湿性、耐光性、乾燥性に優れた高画質な画像を得ることができる。